

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIAI SZAKOSZTÁLYA

DOBY GÉZA

BIZOTTSÁGI ELNÖK

**BINDER-KOTRBA GÉZA CSÜRÖS ZOLTÁN MAUTHNER NÁNDOR
SZÉKI TIBOR VARGA JÓZSEF ZEMPLÉN GÉZA**

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

XLVIII. EVFOLYAM 1942.

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1942

Felelős szerkesztő és a kiadásért felelős : DR. PLANK JENŐ.

NYOMATOTT BUZÁROVITS GUSZTÁV KÖNYVNYOMDÁJÁBAN ESZTERGOM.

Felelős nyomdatulajdonos : PHILIPP JÓZSEF.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

XLVIII. évfolyam, 1942.

TARTALOM.

	Oldal
† Arató József: lásd v. Lányi Béla.	
Csokán Pál: Mikromódszer nagymolekulájú szerves anyagok molekulásúlyának meghatározására	56
— Mikromethode zur Bestimmung des Molekulagewichtes	60
Csűrös Zoltán és Kenczlerné Fodor Erzsébet: Nitrogén-meghatározás nitro- és nitrózó-vegyületekben ...	33
— Stickstoffbestimmung in Nitro- und Nitroso-Verbindungen mit der Kjeldahl-Methode	41
Doby Géza: Beszámoló a Kémiai Szakosztály 50 éves működéséről	1
Fodor Gábor: Szintétikus ösztrogén anyagok	165
— Über synthetische Östrogene	174
Hertelendi László: Önötvözetek sósavas feltárása és az ónjodometriás meghatározása	175
— Aufschluss von Zinnlegierungen mit Salzsäure und die jodometrische Bestimmung des Zinns	179
Jelentés a kémiai szakosztály üléseiről	32, 72, 104, 182
Karlovitcz László: Indikátorok aktivált adszorpciója elmállott kristályfelületeken	115
Kenczlerné Fodor Erzsébet: lásd Csűrös Zoltán.	
Könyvismertetés	30, 70, 180
v. Lányi Béla és † Arató József: Budapesti gyógyforrások nehézvíz tartalma	73
— Deuteriumoxydgehalt einiger Budapester Heilwasserquellen	76
Lepsius Rikárd: Makromolekulás szerkezet kutatásának jelentősége a műanyagok szintézisében	131
— Die Bedeutung der makromolekularen Strukturforschung für die chemische Synthese neuer Werkstoffe ...	149
Nagy Sándor: Matematikai kémia	105
— Mathematische Chemie	110
Papp Szilárd: A víz szabad szénsavtartalmának pontos meghatározása új javítóértékek felhasználása által ...	150
— Genäue Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser durch Anwendung neuer Korrektionswerte	164

	Oldal
Péteri Ervin: Dietilstilbösztrol izomér dipropionátjáról ---	42
— Über ein isomeres Dipropionat des Diäthylstilboestrols ---	45
B. Pogány Éva: Néhány elektrolit szolvatációjáról ---	85
— Über die Solvation einiger Elektrolyte ---	103
Sólyom Barna Zoltán: Extraháló készülék ---	113
— Extraktions-Apparat ---	115
Vastagh Gábor: Ólom meghatározása sok szerves anyagot tartalmazó szerves anyagokban ---	20
— Bestimmung von Blei in auch viel anorganische Substanz enthaltenden organischen Substanzen ---	30
Vavrinecz Gábor: A szaccharóz összefoglaló kristálytana ---	61, 77, 121
Vincze János: Az üvegelektrod viselkedése és elmélete ---	46
Zemplén Géza: A kir. József Műegyetem szerves kémiai intézetének működése 1913-tól 1941-ig ---	6

125 404 422
1942

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIAI SZAKOSZTÁLYA

DOBY GÉZA
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BINDER-KOTRBA GÉZA CSÜRÖS ZOLTÁN MAUTHNER NÁNDOR
SZÉKI TIBOR VARGA JÓZSEF ZEMPLÉN GÉZA
BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1942. JANUÁR—FEBRUÁR

XLVIII. ÉVFOLYAM. 1—2. FÜZET

BUDAPEST
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1942

TARTALOM.

	Oldal
<i>Doby Géza:</i> Beszámoló a Kémiai Szakosztály 50 éves működéséről . .	1
<i>Zemplén Géza:</i> A kir. József Műegyetem szerves kémiai intézetének működése 1913-tól 1941-ig	6
<i>Vastagh Gábor:</i> Ólom meghatározása sok szervesetlen anyagot is tartal- mazó szerves anyagokban	20
— Bestimmung von Blei in auch viel anorganische Substanz enthaltenden organischen Substanzen	30
Könyvismertetések	30
Jelentés a szakosztály ünnepi üléséről	32

Beszámoló a Kémiai Szakosztály 50 éves működéséről.¹

Doby Géza-tól.

1891 végén a Természettudományi Társulat szakbeli működése annyira előrehaladt, hogy a különböző természettudományok önállóbb fejlesztetése végett kívánatosná vált a külön szakosztályok megalakulása. Az elsők közé tartozott a kémiai szakosztály is, amelynek 50 éves fennállása annál inkább érdemli meg a megemlékezést, mert ugyanakkor a Társulat fenállásának századik évfordulóját ünnepli.

Szakosztályunk születése összeesik a Társulat többi szakosztálya zömének alapításával, mert annak a távolbalátó, fennkölt javaslatnak a nyomán ment végbe, amelyet szakosztályi későbbi nagy elnökünk és jóltevőnk, néhai *Ilosvay Lajos* 1891-ben a Társulat közgyűlésén általános lelkes helyeslés közben előterjesztett. Indítványa, amint *Gombocz* az ő történeti művében mondja, új korszak megindítását jelentette, amidőn a szigorúan szakszerű, önállóan tudományos működés színhelyeinek szánja a szakosztályokat.

A kémiai szakosztály szervezését az akkori magyar kémikusok legnagyobb tekintélyű reprezentánsa, *Than Károly* veszi kezébe. Az előmunkálatok és a toborzás éppen az 50 évvel ezelőtti időre, 1891 őszére esnek, az első ülés szakosztályunk naplója szerint 1892. jan. 5.-én ült össze. Elnökül *Thant* és *Szabó Józsefet*, alelnökül *Warthát* és *Schmidt Sándort*, jegyzőül *Ilosvayt* választották. Azonban az első időben még a „szakértekezlet” szerényebb elnevezés volt használatos. Pedig ezeken a szakértekezleteken már csaknem teljesen kialakultan jelent meg szakosztályunk későbbi bevált működési módja. Nemcsak az ülések évenként való száma volt körülbelül azonos, hanem az előadások tárgyai és tartalma is csaknem ugyanabban a gondolatkörben mozogtak. Az előadások zöme önálló kutatásokon alapult, de azért többször fordultak elő bár szakszerű, de mégis összefoglalóan ismertető előadások a kémia némely részének újabb haladásáról. A fizikai-, az elemző- és a szerves-kémiai előadások már akkor gyakoriak voltak. Ezekben az években mutatta be pl. *Ilosvay* folytatólagos kísérleteit a *Gries*-féle nitrit-kémszer módosításáról, amely e kémszert oly általánosan elterjedté tette. Később pedig a torjai bűdösbarlang gázának összetételéről végzett kísérleteit ismerteti. *Lengyel Béla* a tricarbonsulfidról, *Bugarszky* kémiai-sztatikai vizsgálatairól számolt be. De

¹ Elnöki megnyitó a szakosztály 50 éves fennállását ünneplő ülésen 1941. dec. 16-án.

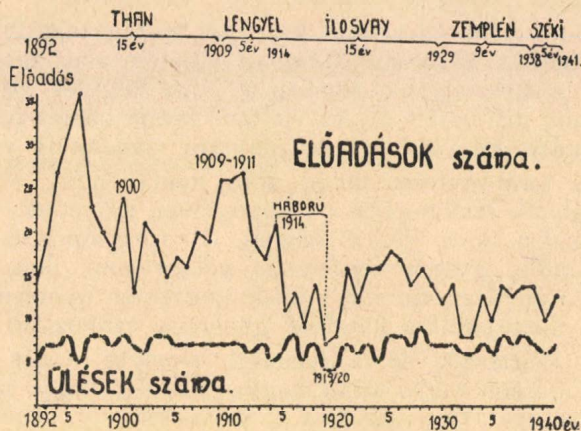
ugyanezekbe az évekbe esnek a szakosztály formai megalakításának és a kémiai folyóirat megalapításának előmunkálatai is. *Than* mint elnök több ülésen számol be a kiküldött bizottság munkálatairól, az 1894. okt. 30.-i ülésen pedig bejelenti, hogy a folyóirat 1895 januárjában megindulhat. Ezt mindenekelőtt az tette lehetővé, hogy a Társulat évi 1500 frt segélyt engedélyezett. Ezenkívül *Than* a folyóirat alapításához 1000 frt-tal, *Ilosvay*, *Jármay Gyula*, *Rombauer Emil*, *Schenek István* és *Wartha Vince* szintén tetemes összeggel járult hozzá, továbbá sikerült mintegy 400 előfizetőt toborozni. A folyóirat szerkesztésének módszeréről különben a szerkesztő bizottság a legapróbb részletekre kiterjedő útmutatást dolgozott ki, amelynek szigorú pontossága és még a didaktikai célt is szemmel tartó gondoskodása *Than* exakt munkájára vall. Többek között pl. megállapítja, hogy „a szerző kéziratát... legalább három hónappal a megjelenés előtt átadja a revizornak“, aki ezt gondosan átvizsgálja stb.

A folyóirattal egyidőben most már formailag is megalakult a szakosztály. Első ülésén (1895. január 29.-én 47-en voltak jelen, kik közül ma is tagjaink sorában üdvözölhetjük *Emszt Kálmánt*, *Szarvasy Imrét*, *Vásony Lajost* és *Zaitschek Artúrt*. Az ugyanakkor megejtett tisztújításon ismét *Thant* választották elnökké.

A szakértekezletnek, majd pedig a szakosztálynak céljául, épen *Ilosvay* javaslata szerint is, megalkotói előtt az lebegett, hogy a kémia egész területére kiterjedően elősegítse az önnálló tudományos munkálkodást és ezenkívül lehetővé tegye különösen az előadott kísérleti eredmények fölött való fesztelen eszmecserét. Ez az elgondolás azért volt olyan fontos a kémia hazai továbbfejlesztésére, mert — amint *Gombocz* művében a Társulat történetéről olvassuk, — a 80-as évek vége felé a szaküléseken egyre gyéribben jelentkeztek előadók. Ennek okául id. *Szily Kálmán* felpanaszolja, hogy a fiatalabb szakemberek munkáikat inkább a Tudományos Akadémián mutattatják be, ahol eszmecsere nem lehetséges, holott a fiatalabb szakőrök szakszerű fejlődését sokkal inkább előmozdítaná, ha munkáikat a Társulatban adnák elő, ahol bírálatra és helyes irányításra is lenne alkalom. Ezt a célt az ujonnan megalakult szakosztály valóban el is érte és ebben rejlik nagy részben folytonos virágzásának titka.

Hogy a szakosztály megalakulása mennyire szükségszerű volt, azt legjobban a megtartott ülések és az előadások számának grafikai ábrázolásai (rajz) mutatják. Az ülések száma már az első, az 1892. év után csaknem állandóan ezen a számon, mintegy 7-8 ülésen, megmarad. Még behatóbb betekintést kapunk az előadások számába, amely az elsőől a második évre rohamosan emelkedik és némi ingadozásokkal mintegy 14 előadás körül állandósul. Feltűnnek kiemelkedésükkel az 1909-1911. évek, a békés fejlődés legjobb ideje, amelyet azután a háborús évek fokozatos leromlása, majd a nemzeti összeomlás szomorú ideje követ. 1919 júniusától 1920 júliusáig teljesen szünetel a működés, mikor *Ilosvay* erős és nyugodt keze segítette a talpraállásra. A háború idején az élelmezési, takarmányozási és a közszükségleti cikkek beszerzési nehézségei természetszerűen maguk után vonták a pótcikkek gyártását, felhasználását, valamint a hamisítások fokozottabb terjedését. Mindez túlnyomóan kémiai probléma és így

természetes, hogy híven visszatükröződik a szakosztály előadásain, ahol nemcsak új eszmék merültek fel, hanem többször innen indult ki valamely, a közre nézve fontos ellenőrzési, gyártási, vagy más kémiai probléma megoldása. Ilyen volt az ú. n. hadiszappan elemző módszereinek előírása, amelyet a szakosztályból kiküldött bizottság, főként *Schwicker Alfréd* orsz. kémiai intézeti igazgató javaslata szerint, állított össze.



Amint előbb említettem, a szakosztály célja a kémia egész területét felölelte. A fejlődés folyamán azonban kiderült, hogy ezt teljesen nem lehetett megvalósítani. Ha az 50 év alatt megtartott 808 előadást szakcsoportokra osztjuk:

fizikai kémia	142 előadás,
szervetlen kémia	63 "
ásványi kémia	31 "
szerves kémia	154 "
elemző kémia	132 "
élettani kémia	29 "
mezőgazdasági kémia	39 "
élelmiszerkémia	64 "
gyáripari kémia	73 "
gyárlátogatások	14 "
ismertetések	14 "
egyéb	53 "

akkor kitűnik, hogy e szakcsoportok nincsenek arányosan képviselve. Ez részben annak a következménye, hogy szakosztályunkon kívül több más, később megalakult egyesülés a kémia némely különlegesebb szakcsoportjait karolta fel. Így 1907-ben alakult meg a Magyar Kémikusok Egyesülete, amely főként a gyáripari vegyszereket tömöríti magába. Némileg hasonló célt szolgál a Magyar Mérnök- és Építészegylet vegyész-mérnöki szakosztálya. A Gyógyszerésztudományi Társaság az ebben az irányban dolgozókat vonta el. A Földtani Társ-

sulatba szivárgott pl. a föld- és ásványtan tudománykörébe tartozó működés és így szakosztályunk eredeti címe, a „chemia-ásványtani szakosztály“ nem is fedte a valóságot. Ez a cím még abból, a kémia első, hatalmas fellendülésének korából származott, amikor a kémiát még csak kizáróan szervesetlen tudománynak tekintették és innen maradt meg nálunk pl. a középiskolai tanári képesítés egyik szakcsoportja is. Szakosztályunk, bár aránylag későn, csak 1939-ben, épp ezért címét „chemiai szakosztályra“ változtatta.

Az eleinte több előadással képviselt mezőgazdasági kémia részben a Társulatnak 1929-ben *Sigmond* vezetése alatt megalakult mezőgazdasági szakosztályába, részben a Mérnökegylet vegyészmérnöki szakosztályába diffundált át, az élettani kémia zömét pedig az élettani szakosztály, kis részben a növénytani szakosztály vette át.

Mindez természetesen maga után vonta, hogy szakosztályunk előadásai néhány szakcsoportot különösebben műveltek, így kivált a szerves, a fizikai és az elemző kémiát. E szakcsoportok intenzívebb művelése mindig egy-egy egyetemi, műegyetemi tanszéknek, vagy más kémiai irányú szakintézménynek szervezése nyomán lendült fel és nagyban hozzájárult a fiatalabb generáció szóhoz juttatásához.

Innen származik az a jelenség, amelyet — azt hiszem, — a szakosztály idősebb tagjai mind megfigyelhettek, hogy, amíg régebben alig akadt magyar vegyész, akit személyesen ne ismertünk volna, utóbb egyre gyakrabban történt meg, hogy ez, vagy az az arc ismeretlen volt előttünk.

Az önálló kutatások eredményeinek bemutatásán kívül időnként egy-egy tárgycsoport újabb haladásának ismertetése is szóhoz jutott. Szerény nézetem szerint ez helyes is, mert a kémia területének egyre fokozódó óriási kiterjedése az egyes kutatónak lehetetlenné teszi, hogy a kémia más területein is olyan mértékben tájékozódjék irodalmi tanulmányokkal, amint kívánatos lenne. Az ismertetések a kutatónak így akárhányszor más területről is új eszmét, ötletet adnak. Ugyanilyen hatással vannak a szakosztály rendezte gyár- és teleplátogatások is, amelyek különösen a 30-as évek óta tavasszal rendszeressé váltak. A szakosztály tagjainak általánossabb tájékoztatását azzal is elősegíteni igyekezett, hogy időnként más egyesülésekkel együttes kémiai előadásokat rendezett, így a Társulat mezőgazdasági szakosztályával, a Magyar Kémikusok Egyesületével, a Mérnökegylet vegyészmérnöki szakosztályával. Néhányszor kiváló külföldi szakemberek is felkeresték szakosztályunkat előadásaikkal, így 1928-ban *Hüttig Gusztáv* a prágai német egyetemről, 1938-ban *Skita Aladár* a hannoveri egyetemről, majd *Hevesy György* Amerikából, *Bodenstein Max* Berlinből, 1940-ben *Thiessen P.* Berlinből és *Wacek A.* Bécsből.

A szakosztály e változatos előadásai a *Than Károly* megindította Magyar Kémiai Folyóiratban jelentek meg. A szerkesztő bizottság azonban csakhamar figyelembe vette azt a hiányt, amely a magyar kémiai szakkönyvekben megnyilvánult és ezen segíteni kívánt. Ezért a szükséglet szerint egy-egy tárgykörrel szóló munka megírására a legkiválóbb szakembereket kérte fel és e munkák mindegyikét egy-két éven át a Kémiai Folyóirat melléklete gyanánt folytatások-

ban jelenttette meg. A legelső két kötet az elemző kémia köréből *Than Károly* és *Lengyel Béla* tollából került ki, amelyek hosszú időn át kivált az egyetemi hallgatók nélkülözhetetlen segítő társai voltak. Az értékes könyvek egész sora tárgyalta így a kémia legkülönbözőbb részeit (*Bartal Aurél*, *Buchböck Gusztáv*, *Felletár és Jahn*, *Gsell János*, *Kosutány Tamás*, *Nuricsán József*, *Ruzitska Béla*, *Scheitz Pál*, *Sigmond Elek*, *Wartha Vince*, *Winkler Lajos*, *Wezselszky Gyula* és *Zemplén Géza*.)

A szakosztály megalakulása a mult század 90-es éveiben először gyűjtötte egy táborba az akkor működő magyar vegyészek valamennyiét. Az önzetlen lelkesedés eszméje érhetett el csak ilyen egységet és ez az önzetlenség *Than* és néhány munkatársa személyéhez fűződött, akik őt később az elnökségben is követték, így *Lengyel Béla* és *Ilosvay Lajos*. Legyen szabad az elhunyt elnökök működését néhány szóval jellemezni. *Thané* volt a kezdeményezés nagy érdeme, amint hogy az ő komoly, exakt és tágan tekintő egyénisége szervezte meg a kémia magyar meghonosításának és művelésének útját. Az utána következő elnökök mind ezen az úton haladtak. *Lengyel Béla*, akit első mesteremnek vallani lehetek szerencsés, annak a kis gárdának egyik legtevékenyebb tagja, amely munkájával nemcsak a Társulat általános céljait segítette elő, hanem szakosztályunk munkájának is áldozott, előbb *Than* elnöksége idején mint alelnök, majd ennek elhunytá után 5 évig mint elnök. Nagy tudásával, de természetéből folyó zárkózott komolysággal szentelte magát tanszékének és a szakosztálynak egyaránt. E komolyság alatt végtelen finom lélek, a felebaráti szeretet jóindulata lappangott, amelyet teljes egészében csak legközelebbi munkatársai ismerhettek meg. Ha fiatal tanársegédei valamilyen hibát követtek el, sohasem szégyenítette meg őket feddással és mégis oly csendes módon hozta tudomásukra, hogy környezetében mindenki egész erejével azon volt, hogy főnöke kívánságait kimondatlanul is minél tökéletesebben teljesítse. Előadó tehetsége és kitűnő kísérletező készsége a legszívesebben hallgatott előadók közé emelte. Elhunytá után 1913-ban *Ilosvay Lajos* vette át a vezetést. A szakosztály 15 éven át tartotta őt meg elnökének, egészen 1929-ig. *Ilosvay* emlékét, nagy egyénisége erényeit többen méltatták, legtökéletesebben Társulatunk elnöke 1937-ben tartott beszédében. Mégis legyen szabad itt e helyről csak néhány, őszinte lelkes szóval megemlékezni azokról a nagy érdemeiről, amelyekért szakosztályunk mint elnökének örökké hálás kell, hogy legyen. Az ő emléke még friss, szakosztályunk fiatal tagjai is ismerték, de azt hiszem, az idők közül alig akad valaki, aki kisebb-nagyobb ügyekben hálás tisztelettel ne emlékeznék rá. A valódi természettudós igazságkeresésével mindig nyíltan kimondta véleményét, amely gyakran kiméletlennek látszatott és mégis mindig tele volt jóindulattal és emberszeretettel. A szaküléseken gyakran hangzott fel határozott bírálata, amely nagy tudásával élesen világította meg a kérdést, elhatárolva az exakt értéktől a netán nagyító következtetésektől. De ahol és akitől becsületes munkát tapasztalt, azt habozás nélkül pártfogásába vette. Bizonyára családi élete is telve lehetett ezzel a meleg szeretettel. Mert élete utolsó, betegségtől szenvedő szakában, miután hön szeretett hitvesét

elvesztette, egy-egy levelében mindig akadt egy megjegyzés e fölött érzett bánatáról.

Ilosvay után *Zemplén* és *Széki* következett az elnökségben. Az ő működésük nagy érdemeit nem lenne helyénvaló itt részleteznem, mert a hízelgés vádját idézhetném fel. Csak az az egy óhajom van, hogy a szakosztály tovább is az általuk megjelölt úton és szellemben fejlődhessék. Ez a szellem mindig önzetlen odaadást követel és ezzel fejlesztette a szakosztályt a magyar kémiai élet régebben egyedüli, később a kémia művelésének egyre szélesebb kiterjedése korában is legszámottevőbb tényezőjévé. Mert a szakosztályban való közreműködés nem jár anyagi kedvezéssel, nem szerez közéleti érvényesülést. Itt mindenki csak addig vehet részt az együttes munkában, amíg igyekezete a kémiának hazánkban való önzetlen fejlesztésére terjed ki. Ezt a szellemet, amely különben az egész Társulat eszmei munkájába illeszkedik, hangsúlyozottan kiemelni szeretném, mert még mindig hallatszanának oly vélemények, amelyek a természettudományok, de különösen a kémia művelőit mint a korszerű élet anyagiasságának alapvetőit, sőt előmozdítóit tüntetik fel. Aki a kémia részletjelenségeinek mélyébe tekinthet, az a természet megfoghatatlan, nagy alkotásainak egy-egy kis mozzanatát lesi el és ez a gyönyörűség a természet bölcs berendezésének megsejtése felé vezet.

Most, miután szakosztályunk 50 éves működésének körvonalait felvázoltam, nem fejezhetem be mással, mint a hála érzésével az alapító elődök, a korábbi elnökök és közreműködők iránt, de egyúttal az őszinte köszönet kifejezésével Társulatunk iránt. A Társulat elnöksége és választmánya volt az, amely a szakosztály közérdekű működésének nemcsak alapját vetette meg, hanem folytonos segítségével a további fejlődést is előmozdította. Ezt a segítő jóindulatot érezzük ma is, amikor a Társulat kormányzását *Zimmermann* elnökünk bölcsesége intézi. Beszámolómat azzal a hő óhajjal fejezem be, hogy Isten segítségével továbbra is közreműködhessünk hazánk szolgálatában.

A kir. József Műegyetem szerves kémiai intézetének működése 1913-tól 1941-ig.

Zemplén Géza-tól.

Mélyen tisztelt Kémiai Szakosztály!

Nagy kitüntetésnek tartom, hogy a kémiai szakosztály vezetősége engem bízott meg a jubiláris tudományos előadás megtartásával.

Mikor 1913-ban az újonnan létesített műegyetemi szerves kémiai tanszékre kerültem, mint vezető, ez volt az egész országban az egyetlen szerves kémiai tanszék, külön erre a célra. De nem volt felszerelve sehogysem, úgyszólván üres falakat és néhány dolgozóasztalt találtam. Dotációm nem volt és nem is remélhettem kellő felszerelést, mert 1914-ben kitört a világháború, amely még jövőző reménységeimet is megsemmisítette. Örök hálával tartozom *Ilosvay Lajos* nagynevű tudósunknak, hogy megesett a szíve nyomorúságomon és minden tőle

telhető módon támogatta a fiatal intézet törekvéseit, sőt saját dotációjából is állandó összeget biztosított az intézet fenntartására.

A háború nyomorúságai mellett azonban voltak öröndetes mozzanatok is. Háborús kémiai problémák a Chinoin-gyárral hoztak kapcsolatba s a gyár előkelően gondoskodott intézetem részére anyagról, edényszetről, néha felszerelésről is. A háború elmúltával különösen az Országos Természettudományi Alap és a Széchenyi Tudományos Társaság, néha a Tudományos Akadémia támogatta tudományos törekvéseinket. Hálás köszönet érte.

Előadásomban az intézetben lefolytatott ipari működést nem érintem. A tudományos munkálatok közül is csak azokkal foglalkozom, amelyek alapvetőknek és általános érvényűeknek bizonyultak s melyek főképen a szénhidrátkutatás területére esnek.

I. Az acilezett szénhidrátok elszappanosítása és lebontási kísérletek.

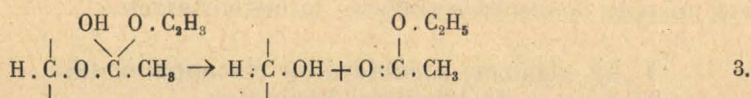
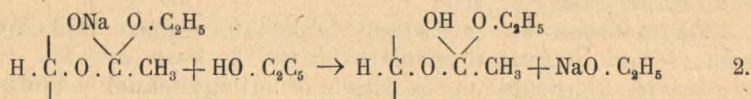
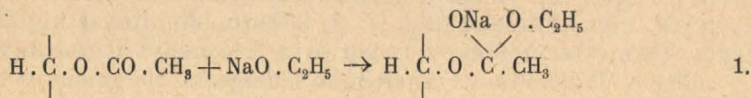
Kísérleti munkásságom összefoglalását a glükóz nátriumvegyülete és az acilezett cukrok elszappanosítására¹ irányuló vizsgálataim megemlékezésével kezdem el, minthogy ezek a vizsgálatok később egy olyan eljáráshoz vezettek, amely a szénhidrátok dezacetilezésére általánosan alkalmazhatóvá vált. Az irodalomban ugyanis a glükóznak nátriummal alkotott vegyülete mint nátriumglükozát szerepel. Az összetételének $C_6H_{11}O_6Na$ kellene lennie és ennek megfelelően azt lehetett remélni, hogy sikerülni fog vele szintéziseket végezni (glükozidok, oligosaccharidok). Azonban mindazok a kísérletek, amelyek ennek az anyagnak szintézisek céljára való alkalmazására irányultak, eredménytelenek bizonyultak és ezért gondosan tanulmányoztam az állítólagos nátriumvegyületet. Ha a glükóz absol. alkoholos oldatához absol. alkoholos nátriumetilát oldatot csepegtetünk, szintelen por csapódik ki, amely csökkentett nyomás alatt foszforpentoxid fölött megszáritva, még mindig tartalmaz alkoholt. Az anyag 1 mol. glükózból és 1 mol. nátriumetilátból felépített addíciós vegyület. Világos, hogy ilyen anyag szintézis céljaira nem alkalmazható.

Most pentaacetyl-glükózzal és nátriumetiláttal következtek kísérletek. Ha a pentaacetyl-glükóz hideg absol. alkoholos oldatához nátriumetilát absol. alkoholos oldatát csepegtetjük, akkor nemsokára egy alkoholban nehezen oldható, amorf kiválás keletkezik, amely megszáritva, szembeötlő sajátságot mutat. Hideg vízben oldva az anyagot ugyanis ecetszter keletkezik. Az elemzés magasabb nátriumtartalmat és sokkal alacsonyabb cukortartalmat mutatott, mint a glükóz-nátriumetilát addíciós vegyület. A maradék acetilnek mutatkozott. Itt tehát nyilván az elszappanosítás közbenső termékéről van szó és ez világosságot derített az elszappanosítás teljes menetére. Feltételezhető, hogy a nátriumetilát először az egyik acetilgyök karbonilcsoportjára helyezkedik rá² és az 1. képlet szerint keletkező atom-

¹ Zemlén G. és Kunz A. Magyar Chem. Folyóirat 1923 1–3. füzet; B. 56. 1705 (1923).

² Hönig és Rosenfeld, B. 10, 871 (1877); Marchlewski, B. 26, 2928 (1893); Madsen, Chem. Ztg. 24, 345 (1899); Ztschr. physik. Chem. 36, 290 (1903).

csoportosulás áll elő. Az addíciós vegyület a fölös alkohollal reagál, miközben a fém hidrogénnel helyettesítődik és újra nátriumetilát keletkezik a 2. képletnek megfelelően. A vegyület nem állandó, hanem a 3. képlet szerint ecetészter szakad le belőle.



Így érthető meg az a tény, hogy az acetilezett cukrok az elméletileg szükséges nátriumetilát mennyiségének tört részével elszappanosíthatók. Acetilezett cukrok vagy cukorszármazékok elszappanosításának gyakorlati kivitelére a fenti megfigyelések alapján a következő eljárást dolgoztam ki, amely sok esetben célhoz vezetett.³ Minthogy már a frissen készített nátriumetilát-oldat is aránylag hamar sárgára, majd barnássárgára színeződik és a keletkező cukoroldatok tisztasága erősen szenved, ezért nátriumetilát helyett nátriumetilátot választottam, amely gummidugóval lezárva akár évekig is eltartható. Minthogy az acetilszármazékok nem mindig oldódnak könnyen metanolban, ezért célszerű kloroformban oldani és az elszappanosítást metanolos nátriumetiláttal hűtőkeverékben rázás közben végezni. Eközben kocsonyásan kiválik az elszappanosításnál keletkező, már vízben is jól oldható közbensőtermék, mialatt az acetilcsoportok legnagyobbbrészt metilacetát alakjában leszakadtak. A reakciókeveréket víz hozzáadása után jégecettel megsavanyítva és az oldatot bepárolva, minden nehézség nélkül megkapjuk a szabad cukrot. Például 10 g oktaacetilcellobiózra 2,7 g nátrium helyett, amennyi az összes acetilcsoportnak nátriumacetát alakjában való megkötéséhez volna szükséges, csak 0,5 g-ot használunk.

Mi akkor arra gondoltunk, hogy az elszappanosítás csak úgy következik be, ha az acetilvegyület oldatba megy. Legújabb vizsgálataink azt mutatták, hogy az elszappanosodás akkor is bekövetkezik, ha az acetilvegyület, valamint a szabad anyag a dezacetilező oldatban nehezen oldódik. Így az egész művelet *egy* oldószerben és sokkal kevesebb nátriumetiláttal elvégezhető.

Az oktaacetilcellobióz példájánál maradva (10 g), az elszappanosításnál elegendő a fent megadott 0,5 g helyett 0,023 g nátrium.

Ezzel a módszerrel még a nagyon érzékeny és nehezen kristályosodó cukrok is előállíthatók acetilvegyületeikből. Ha a cukor nem válik ki rövid idő alatt a reakcióelegyből, akkor az elszappanosítandó

³ Zemplén G. Math. és Term.-tud. Ért. 43, 111—125 (1926); B. 59, 1258 (1926).

oldatot addig hagyjuk állni, amíg vízben teljesen oldhatóvá válik, majd néhány csepp jégcettel megsavanyítjuk. Legtöbb esetben a cukor néhány nap múlva kezd kristályosodni.

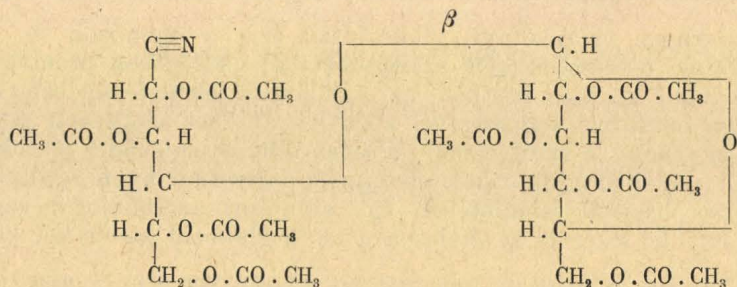
Nem redukáló cukrok, cukoralkoholok és glükózidok acilszár-mazékainak elszappanosítása még sokkal kevesebb nátriummal végezhető. Így pl. a hexaacetilmannit nátriummetilát tartalmú metanollal 3 percig forralva, teljesen elszappanosítható és pedig oly kevés nátrium alkalmazásával, amely az elméletileg szükséges mennyiség $1/600$ -ának felel meg.⁴

Ez a melegen történő kezelés lehetővé teszi az *acetilcellulóz* elszappanosítását is. Ha acetilcellulózt kevés nátriummetilát tartalmú metanollal visszacsepegő hűtővel melegítünk, az acetilcellulóz külsőleg semmi változást nem szenved. A leszívott, alkohollal mosott és szárított anyag mégis 38% súlyvesztést mutat és acetilmentes lett. 2 g acetilcellulóz elszappanosításához az elméleti 0,403 g helyett csak 0,023 g nátrium szükséges.

A fenti vizsgálatok lehetővé tették számomra, hogy új eljárást dolgozzak ki a cukrok acetilezett nitriljeinek lebontására, amely különösen az oligosaccharidok sorába (főleg biózok) bizonyult értékesnek.

Vizsgálataim előtt csak a *Ruff*-féle⁵ módszert lehetett a biózok lebontására alkalmazni. Ennek azonban az a hibája, hogy számos melléktermék lép fel, mialatt a kívánt lebontási termék aránylag csak kis mennyiségben keletkezik. A *Wohl*-féle lebontás oligosaccharidok lebontásánál nem jöhet tekintetbe, mert mindig a megfelelő lebontott cukornak acetamid származékához vezet, amelyet csak savas hidrolízissel lehet elbontani, amikor azonban az oligosaccharidok egyszerű cukrokra szakadnak szét.

A biózok akkor még ismeretlen oximjainak, illetve nitriljeinek előállítása célhoz vezetett. A vizsgált oximok legnagyobb része nem kristályosítható, de ecetsavanhidriddel és vízmentes nátriumacetáttal melegítve a néha jól kristályosodó acetilezett nitrilekké alakítható át. A nitril mennyisége azonban csak ritkán több az elméleti 50%-ánál, valószínűleg azért, mert csak a *syn*-sorozat oximjai alkalmasak a nitrilképződésre. Az *acetilezett cellobionsav*⁶ *nitrilje* (I) rendkívül jól kristályosodik.



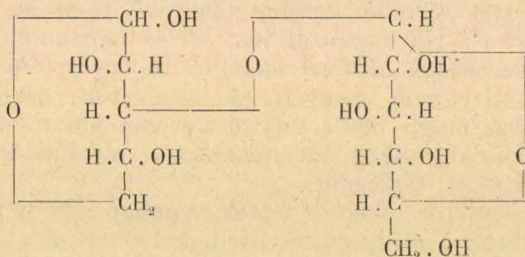
I. Oktaacetif-cellobionsav-nitril.

⁴ Zemplén G. és Pacsu J. Math. és Term.-tud. Ért. 47, 65—69. (1930).

⁵ O. Ruff és G. Ollendorf, B. 33, 106 (1900).

⁶ Zemplén G. Math. és Term.-tud. Ért. 43, 111 (1926). B. 59, 1254 (1926).

Azért választottam ezt a szép anyagot, hogy megkísérleljem a nitrilsoport eltávolítását és ezáltal a bióz lebontását. Sok sikertelen fáradozás után megpróbáltam az anyagot a 8-ik oldalon leírt eljárás szerint elszappanosítani és megállapítottam, hogy az acetylvegyület elszappanosításánál a ciáncsoport, mint ciánnátrium teljesen lehasad, vagyis, hogy a lebontás már az elszappanosításnál végbe megy. A jégeccel megsavanyított vizes oldat az újraacetilezésnél 80 %-nál több *1-β-d-glüko-d-3-arabinózt* (II) ad, amely a jól kristályosítható izomér acetátok alakjában elkülöníthető.



II. *1-β-d-Glüko-d-3-arabinóz*.

A lebontás nem kristályosodó acetilezett nitrilekkel is sikerrel elvégezhető, amint azt az *oktaacetillaktobionsavnitril* esetében kimutattam.⁷

Ez a lebontás-eljárás egész sor új biózhoz vezetett. Azonkívül fontos következtetésekkel járt a disaccharidok szerkezetének bizonyításánál. Ha ugyanis glüko- vagy galaktoarabinózzal tovább folytatjuk a lebontást, akkor végül is glüko- ill. galaktoerythrozokat kapunk. Abból, hogy ez utóbbi biózok képesek oszont adni, vagy sem, következtethetünk az eredeti disaccharid egyszerű cukrainak kapcsolódási helyére. Ez a módszer sok esetben az oligosaccharidok szerkezeti bizonyításához vezetett, a metilezési módszer alkalmazásától teljesen függetlenül (pl. *céllobióz*, *maltóz*,⁸ *laktóz*,⁹ *turánóz*, *melecitóz*).¹⁰

II. Glükozidokra és oligosaccharidokra vonatkozó vizsgálatok.

Közvetlen α-glükozidszintézisek a higanyacetátos módszerrel.

Csaknem valamennyi glükozidszintézis a monószok és oligosaccharidok α-acetohalogen származékaiból (különösen brómvegyületekből) indul ki. Sok esetben az aglükonok jelenlétében ezüstkarbonát vagy ezüstoxid segítségével alakítjuk át őket acetilezett β-glükoziddá, minthogy a szintézisnél *Walden*-féle átrendeződés játszódik le. Ezekből a szabad glükozidok elszappanosítással könnyen előállíthatók. Organikus bázisok jelenlétében (pl. chinolin) acetohalogen-vegyületekből fenollal sikerült kivételesen α- és β-glükozid keveréket kapni.¹¹

⁷ Zemplén G. Math. és Term.-tud. Ért. 43, 111 (1926); B. 59, 2402 (1926).

⁸ Zemplén G. Math. és Term.-tud. Ért. 44, 141 (1927); B. 60, 1555 (1927).

⁹ Zemplén G. Math. és Term.-tud. Ért. 44, 72 (1926).

¹⁰ Zemplén G. Math. és Term.-tud. Ért. 44, 49 (1927); Zemplén G. és Braun G. B. 59, 2230 (1926).

¹¹ E. Fischer és L. v. Mechel, B. 49, 2813 (1916).

A higany-II-acetát alkalmazását glükózidszintéziseknél véletlennek köszönhetem. Acetobrómcellobiózból kiindulva, aluminium-amalgámos redukciót akartam végezni benzolos oldatban. Eközben észrevettem, hogy fenolt, acetobrómcellobiózt, higanyacetátot és aluminiumdarát benzolos oldatban rövid ideig vízfürdőn melegítve, jó kitermeléssel optikailag tiszta *heptaacetil- α -phenylcellobiozidot* lehet előállítani.

Egészen hasonló módon sikerült *heptaacetil- α -cyklohexylcellobiozidot* is készíteni.¹² A kísérleteket azonban nem tudtuk minden esetben reprodukálni, különösen, ha a higanyacetát mennyiségét változtattuk. Hosszabb kísérletsorozat a következő eredményt szolgáltatotta: a cellobiozid képződéséhez az aluminium jelenléte fölösleges, mert a kapcsolódás pusztán higanyacetát jelenlétében¹³ is bekövetkezik. A higanyacetát mennyisége azonban döntő befolyással van a cellobiozid-képződésre, éspedig ez csak akkor következik be, ha a higanyacetát mennyisége kevesebb, mint az acetobrómcellobiózból és a fenolból leszakítható brómhidrogénnel aequivalens mennyiség. Ez 10 g acetobrómcellobióznál 2,27 g. Ezen a határértéken felül előtérbe nyomul a *heptaacetilcellobióz-képződés*, ez alatt pedig a higanyacetát mennyiségével nő a *heptaacetil- α -phenylcellobiozid* kitermelése. Legjobban meg 2,27 g helyett 2,20 g higanyacetáttal, amikor a higanyacetát mennyisége nem elegendő ahhoz, hogy a keletkező brómhidrogént teljesen megkösse higanybromid alakjában, hanem egy kevés szabad brómhidrogén van jelen.

Későbbi vizsgálatok azt mutatták, hogy ez az eljárás *heptaacetil- α -alkilcellobiozidok* előállítására szintén alkalmas, ezzel szemben a kísérleteket gyakran nem sikerült megismételni. Ez a megfigyelés arra készítetett minket, hogy a *heptaacetil-etilcellobiozid* keletkezési körülményeit közelebbről megvizsgáljuk, minthogy éppen ebben az esetben nem mindig sikerült a tiszta α -vegyületet előállítani.¹⁴ Azt találtuk, hogy az elkülöníthető biozid minősége az alkalmazott etilalkohol mennyiségével erősen változik. Rendszeres vizsgálatok, melyeknél az acetobrómcellobióz és a higanyacetát mennyisége állandó volt és csak az alkalmazott absol. etilalkohol mennyisége változott, a következő eredményt mutatták: az α - és β -forma elkülönítése az alkohol mennyiségének helyes megválasztásával szabályozható. Az etilcellobiozid esetében pl. az α -forma biztosan kinyerhető, ha kb. 100 %-os etilalkohol fölösleggel dolgozunk; még kb. 200 %-os fölöslegnél is a termék aránylag tiszta, de a kitermelés romlik.

Megjegyzésre méltó azonban, hogy a kapott termék redukáló képessége 300 %-os etilalkohol fölösleg elérése után ismét növekszik és 300 és 400 % között éles átmenetet mutat a β -forma irányába.

Izopropilalkohollal végzett kísérletek eredményeképpen megállapítható, hogy a *heptaacetil-izopropilcellobiozid* α -formája könnyebben előállítható, mint az etilvegyület, mert 20—200 %-os felesleg mellett

¹² Zemplén G. Math. és Term.-tud. Ért. 47, 22 (1930); B. 62, 990 (1929).

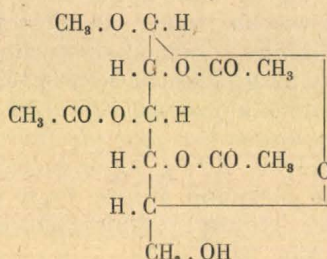
¹³ Zemplén G. és Szomolyai-Nagy Z., B. 63, 368 (1930).

¹⁴ Zemplén G. Math. és Term.-tud. Ért. 48, 53 (1932); Zemplén G. és Gerecs A., B. 63, 2720 (1930).

a vegyület jó kitermeléssel és kiváló optikai tisztasággal állítható elő. Ismét nagyon feltűnően és még világosabban, mint az etilalkohollal végzett kísérleteknél, egy maximum mutatkozik az izopropilalkohol mennyiségének növelésével az elkülönített termék redukálóképességében. A módszer alkalmazhatóságát egész sor *heptaacetilcellobiozid* (n-propil-, n-butil-, izobutil- stb.) esetében kipróbáltuk.

Oligosaccharidszintézisek a higanyacetátos módszerrel.

A higanyacetátos glükozidszintézisek eredményei oligosaccharidszintézisekhez vezettek. Alkoholkomponensek először az *1-β-metil-2.3.4-triacetil-glükóz*-t (III) választottuk, mely a triacetil-lävoglükózán titáنتetrakloridos szétbontásánál és a klórszármazéknak metilalkohollal és ezüstkarbonáttal való átalakításánál keletkezett.



III. 1-β-metil-2.3.4-triacetil-glükóz.

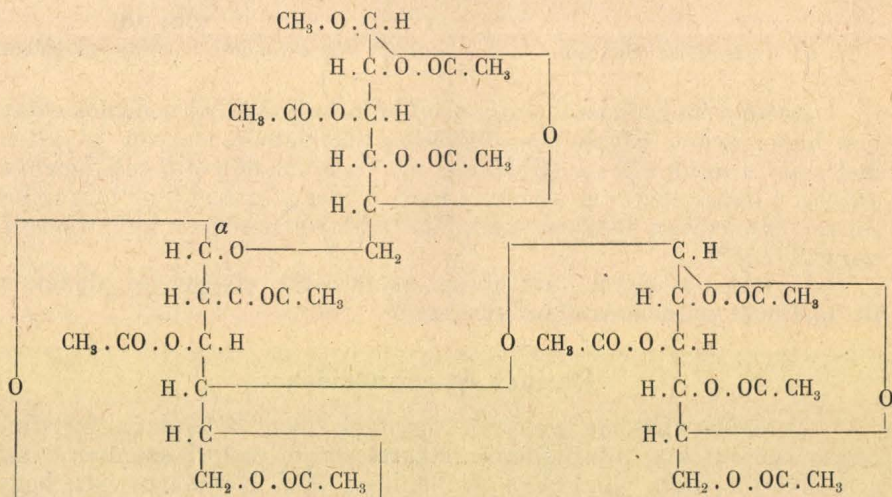
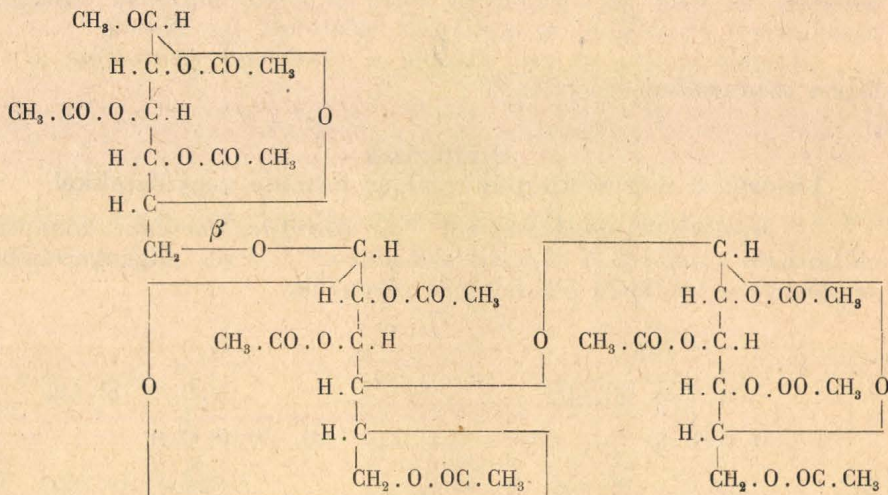
Ezt azután α-acetobrómcellobiózzal higanyacetát jelenlétében kapcsoltuk. A két, α- és β-cellobiozido-glükóz keletkezését itt szintén az alkoholkomponens megfelelő adagolásával tudjuk irányítani. Az átmenet az α-vegyület és β-izomérje között még élesebben történik, mint az alkilcellobiozidnál, amint ezt a következő táblázat mutatja, ahol minden esetben 10 g acetobrómcellobiózt, 2 g higanyacetátot és 80 cm³ benzolt alkalmaztunk 2 óra reakciótartalommal vízfürdőn melegítve. Az elkülönített termékek mind kristályosak voltak.¹⁵

1. táblázat.

Az alkalmazott 1-β-metil-triacetil-glükóz mennyisége		A kapott anyag mennyisége g-ban	Redukáló képesség %/o-ban glükózra számítva	[α] _D kloroformban
g-ban	a fölőseleg %/o-ban			
4,9	7	5,3	3,1	+7,0 ⁰
4,95	8	4,6	4,2	+20,3 ⁰
5,0	10	4,0	0	+23,06 ⁰
5,26	15	5,2	0	-7,3 ⁰
5,5	20	5,5	1,0	-11,0 ⁰

¹⁵ Zemplén G. Math. és Term.-tud. Ért. 48, 509 (1932); Zemplén G., Bruckner Z. és Gerecs A., B. 64, 744 (1931).

Az erősen balra forgató frakciókból könnyen sikerült a *dekaacetil-1-β-metil-β-cellobiozido-6-glükóz*-t (IV) előállítani, minthogy a termék nehezen oldódik. A jobbra forgató frakciókból némi fáradtsággal a *dekaacetil-1-β-metil-α-cellobiozido-6-glükóz*-t (V) lehetett kristályosan elkülöníteni.



A fenti reakciót az acetobróm-glükózra alkalmazva, az *1-β-metil-heptaacetil-gentiobióz* és az azelőtt még ismeretlen *1-β-metil-heptaacetil-6-α-glükozido-glükóz*¹⁶ előállításához vezetett. Jól lehet,

¹⁶ Zemplén G., Math. és Term.-tud. Ért. 48, 739 (1932); Zemplén G., Bruckner Z. és Gerecs A., B. 64, 1853 (1931).

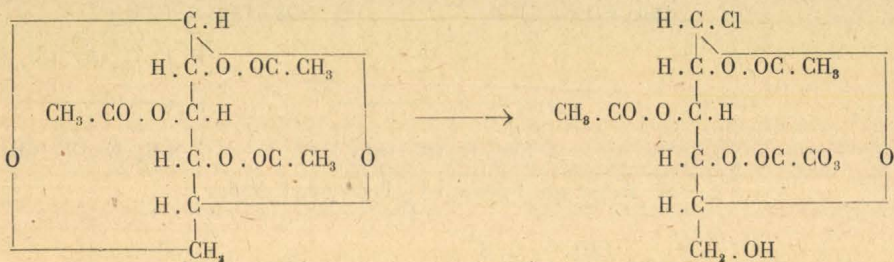
ez az anyag nem kristályosodik, heptabenzoil-, ill. heptametil-vegyületté átalakítva, sikerült biztosan előállítani. Ezt a vegyületet összehasonlítottuk a *Fischer*-féle,¹⁷ valamint az *A. Georg* és *A. Pictet*¹⁸ által nemrég vizsgált *izomáltózzal*.¹⁷ A metilvegyületek összehasonlításából kiderült, hogy az izomaltóz sokféle vegyületnek bonyolult keveréke és csak az alacsonyan forró frakciók mutatnak bizonyos hasonlóságot az általunk szintetikusán előállított vegyülettel.

Hasonló módon sikerült később a *cellobiozido-gentiobióz* kristályos származékait felépíteni.¹⁹

Szintézisek

1-klór-2.3.4-triacetil-glükózzal és hasonló vegyületekkel.

A *triacetil-lävoglükózan*-ból (VI) *titántetrakloriddal* könnyen előállítható *1-klór-2.3.4-triacetil-d-glükóz*²⁰ (VII) higanyacetátos szintézisekre rendkívül alkalmasnak bizonyult.



VI. Triacetil-lävoglükózan.

VII. α -1-klór-2.3.4-triacetil-glükóz.

Acetobróm-glükózzal vagy acetobróm-cellobiózzal benzolos oldatban higanyacetát jelenlétében egyetlen műveletben nagyon jó kitermeléssel *α -aceto-klór-gentiobiózzá* ill. *α -aceto-klór- β -6-cellobiozido-glükózzá* kapcsolható, minthogy a kapcsolódás a szabad 6-os hidroxilon sokkal gyorsabban bekövetkezik, mint a klór lehasadás a klór-triacetil-vegyületből.²⁰

Ugyanez a reakció acetobróm-galaktózzal elvégezve, allolaktóz ill. melibióz-származékokhoz vezetett.²¹

Rutinóz és rutinozidok.

A növényvilágban gyakran figyeltek meg l-ramnóz tartalmú oligosaccharidokat, mint glükozidalkatrészeket, ezelőtt azonban sohasem sikerült tiszta állapotban elkülöníteni őket. Kíváncsú volt, hogy ennek az osztálynak valamelyik képviselőjét közelebbről megismerjük.

¹⁷ *E. Fischer*, B. 23, 3687 (1890); 28, 3024 (1895).

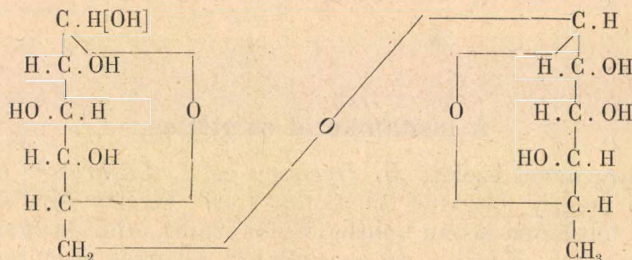
¹⁸ *Helv. chim. Acta* 9, 612 (1926).

¹⁹ *Zemplén G.*, Math. és Term.-tud. Ért. 48, 752 (1932); *Zemplén G. és Gerecs A.*, B. 64, 2458 (1931).

²⁰ *Zemplén G.*, Math. és Term.-tud. Ért. 47, 35 (1930); *Zemplén G. és Csűrös Z.*, B. 62, 993 (1929).

²¹ *Molnár M.*, dissert. Pécs, Egyetem 1940.

Acetobró-m-l-rhamnóz higanyacetát jelenlétében *1-klór-2.3.4-triacetil-glükózzal* (VII) benzolos oldatban 60 %-os kitermeléssel könnyen *α-aceto-klór-β-l-rhamnozido-6-d-glükózzá* alakítható át. Ezüst-acetáttal ecetsavanhidridben *heptaacetyl-β-l-rhamnozido-6-d-glükózt*²² kapunk. Ezt a mostanig nem kristályosítható *α-1-l-rhamnozido-6-d-glükóznak* (VIII) a származéka.



VIII. Rutinóz= β -1-l-rhamnozido-6-d-glükóz.

Rutin.

Korábbi kutatók, különösen *E. Schmidt* és munkatársainak²³ munkájából ismeretes, hogy a rutin nevezetű glükozidnak, amely a kerti ruta (*Ruta hortensis* L.), valamint sok más növényben előfordul, *quercetin* az aglükonja és a cukorrész hidrolízisnél *glükózt* és *l-rhamnózt* szolgáltat. Hogy a rutinban a két monóz eredetileg bióz alakjában van jelen, *Charaux*²⁴ bizonyította be, a glükozidnak enzim-esztérolizálásával, amihez a *Rhamnus utilis* magjából előállított enzim-készítményt használt. Mégis ismeretlen maradt a *Charaux* által csak amorf, közelebből nem jellemezhető termékként kapott bióz (*rutinóz*), ennek származékai és a két monóz kapcsolódásának módja. *Charaux* útmutatásai alapján megismételtük a rutin enzim-esztérolizálását, az amorf bióz acetilezésével szépen kristályosodó heptaacetylvegyületet sikerült elkülönítenünk, amely a fentebb leírt szintetikus előállított β -heptaacetyl- β -1-l-rhamnozido-6-d-glükózzal azonosnak bizonyult.²⁵ A két bióz azonosságát az acetoklór-vegyületek, valamint a megfelelő metil-glükozidok összehasonlításával is igazolni lehetett. Ezáltal véglegesen eldőlt a *rutinóznak*, valamint a rutin szerkezetének bizonyítása.

Tekintetbe véve *Attree* és *Perkin*²⁶ vizsgálatait, a rutin szerkezete a következő (IX):

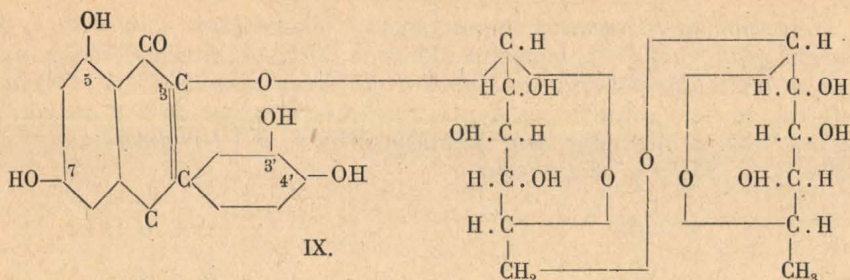
²² Zemplén G., Math. és Term.-tud. Ért. 53, 232 (1935); Zemplén G. és Gerecs A., B. 67, 2049 (1934).

²³ R. Schmidt, Arch. Pharmaz. 242, 210 (1904); 246, 214 (1908); Waliascho, Arch. Pharmaz. 242, 225 (1904); Brauns, Arch. Pharmaz. 242, 547, 556 (1904); Wunderlich, Arch. Pharmaz. 246, 224, 241, 256 (1905).

²⁴ Compt. rend. Acad. Sciences 178, 1312 (1935).

²⁵ Zemplén G., Math. és Term.-tud. Ért. 54, 208 (1936); Zemplén G. és Gerecs A., B. 68, 1318 (1935).

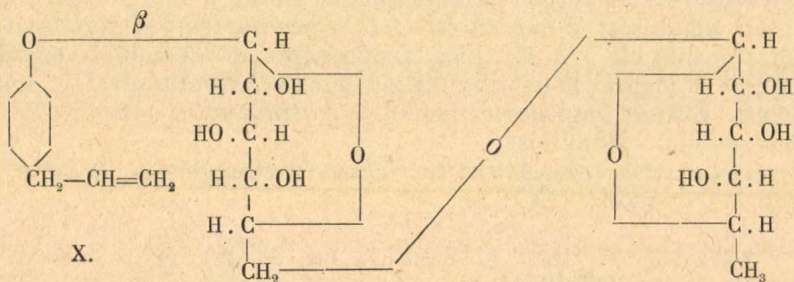
²⁶ Journ. chem. Soc. London 1927, 234.



A lusitanikozid szintézise.

Néhány évvel ezelőtt *H. Hérisey* és *J. Laforest*²⁷ elkülönített a portugál meggy (*Cerasus Lusitânica* Lois) leveles ágából egy új, emulsinnal feltűnően lassan bontható glükozidot, amit ők *lusitanikozidnak* neveztek el. Később *Hérisey*-nek²⁸ sikerült kimutatnia, hogy az új glükozid híg kénsavval bontva, aglukon gyanánt *chavicol*-t és cukorrész gyanánt d-glükóz és l-ramnóz elegyét adja. Azt a véleményét juttatta kifejezésre, hogy a lusitanikozidban lévő biózként előreláthatóan a rutinóz jöhet tekintetbe.

Mi a kérdést szintézis útján akartuk megoldani. Kiindulási anyagul a szintetikusán előállított heptaacetyl-rutinóz szolgált. Ezt jégecetes brómhidrogénnel acetobróm-rutinózzá alakítottuk át és azután acetonos oldatban káliumhidroxid vizes oldatának jelenlétében chavicollal reagáltattuk, amikor *heptaacetyl-chavicol-rutinózid* keletkezett.²⁹ A szükséges chavicol előállítása estragolból történt *Grignard*-nak³¹ *Späth*³⁰ által módosított eljárásával, amely a fenol metiléterei-nek demetilálására szolgál. A hexaacetyl-vegyületet kevés nátrium-metiláttal elszappanosítva, a szabad β -*chavicol-rutinózidhoz* jutottunk, amely minden tekintetben azonosnak bizonyult a lusitanikoziddal. Ezek szerint az új glükozid szerkezete a következő (X):



²⁷ Compt. rend. Acad. Sciences 194, 1095 (1932).

²⁸ Compt. rend. Acad. Sciences 198, 265 (1934).

²⁹ *Zemplén G.*, Math. és Term.-tud. Ért. 56, 560 (1937); *Zemplén G. és Gerecs A.*, B. 70, 1908 (1937).

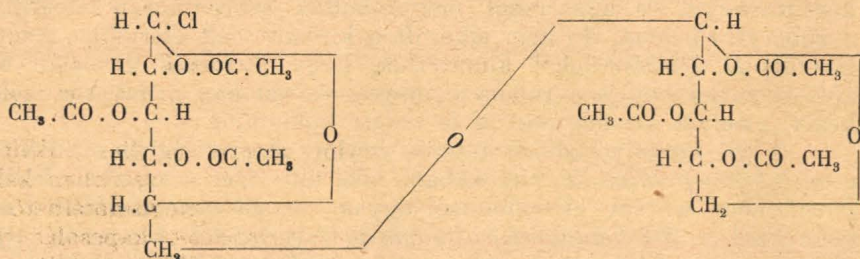
³⁰ Monatsh. Chem. 35, 310 (1914).

³¹ Compt. rend. Acad. Sciences 151, 322 (1910).

Primveróz és primverozidok.

Újabban a *primveróz* (6- β -D-xylosido-D-glükóz) különös jelentőséget nyert azért, hogy számos természetes glükozidban (primverin, primulaverin, rhamnizoid, monotropizoid, gentiakaulozid), mint biórzés fordul elő. Először *B. Helferich* és *H. Rauch*³² szintetizálta β -1.2.3.4-tetraacetyl-D-glükózból és α -acetobrom-xyloból ezüstoxid jelenlétében, amikor a primveróz heptaacetyl-vegyülete keletkezett, amely elszappanosítva primverózt szolgáltatott. Egyfelől az ehhez szükséges tetraacetyl-glükóz előállítása kissé körülményes, másfelől a szintézis csak kb. 20%-os kitermeléssel játszódik le.

A könnyen hozzáférhető α -1-klor-2.3.4-triacetyl-D-glükóz (X) α -acetobrom-xyloból a higanyacetátos módszer szerint könnyen kapcsolható α -aceto-klor-primverózzá³³, legalább 50%-os kihasználással.



Ez a vegyület egész kivételes kristályosodó képességgel rendelkezik, úgyhogy a benzolos oldatból közvetlenül kristályosodik és így a melléktermékektől könnyen elkülöníthető. Ezüstacetáttal és ecetsavanhidriddel simán átalakítható α - és β -heptaacetyl-primveróz keverékévé, amelyben a β -vegyület van túlsúlyban. A keverékből kevés nátriummetiláttal elszappanosítva, könnyen kinyerhető a szabad *primveróz*. Másfelől titáنتetrabromiddal a szintén szépen kristályosodó α -acetobrom-primverózzá (XI., Cl helyett Br) alakítható át, amelyet azelőtt csak amorf állapotban sikerült előállítani.³⁴ Ezáltal megnyílt az út egy egész sorozat primverozid előállításához.

A ruberythrinsav szintézise.

A *Schunck*³⁵ által kimutatott és *Rochloder*³⁶ által friss festőbuzér-ból tisztán elkülönített *ruberythrinsavat* *Graebe* és *Liebermann*,³⁷ valamint *Liebermann* és *Bergami*³⁸ vizsgálta közelebbről

³² A. 455, 168 (1927).

³³ *Zemplén G.*, Math. és Term.-tud. Ért. 58, 58 (1939); *Zemplén G.* és *Bognár R.*, B. 72, 47 (1939).

³⁴ *Jones és Robertson*, Journ. chem. Soc. London 1933, 1167.

³⁵ A. 66, 176 (1847).

³⁶ A. 80, 324 (1851).

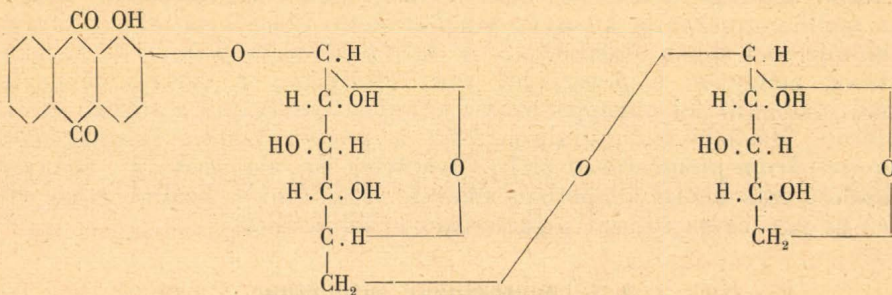
³⁷ A. Spl. Bd. 7, 296 (1870).

³⁸ B. 20, 2741 (1887).

azzal az eredménnyel, hogy a fenti glükozid savas hidrolízisének alizarinon kívül 2 mol. glükózt szolgáltat és hogy a két glükóz-résznek a glükozidban eredetileg bióz alakjában kell jelen lennie. Ennek a régi megfigyelésnek az alapján, amely később tévesnek bizonyult, előállítottuk szintetikusán a β -2-alizarin-cellobiozidot és a β -2-alizarin-gentiobiozidot, származékaik mellett.³⁹ Mégis, a két glükozid közül egyik sem volt azonos a ruberythrinsavval, éppoly kevésbé, mint a Robertson által valamivel később előállított β -2-alizarin-maltozid.⁴⁰

Jones és Robertson a Schunck gyűjteményéből származó készítményen azt a fontos megfigyelést tették, hogy először is a ruberythrinsav emulzinnal bontható, és így biztosan β -biozid; másodsor, hogy az enzim bontásnál nyert vizes oldat floroglucinnal, valamint orcinál pentóz- vagy metilpentóz-reakciót ad. Ők már akkor is *primveróz* vagy *vicianóz* jelenlétére gondoltak. Egy amorf acetobróm-primveróz készítménnyel és alizarinnal megpróbálták szintetikusán előállítani a ruberythrinsavat, de nem sikerült a kitűzött célt elérniök. Azután sikerült D. Richter-nek⁴¹ kimutatnia, hogy *Primula* leveléből előállított enzim bontja a ruberythrinsavat és valóban primveróz keletkezik, amelyet kristályosan el is tudott különíteni.

A jól kristályosodó és tetszés szerinti mennyiségben előállítható α -acetobróm-primveróz birtokában, sikerült vizes acetonban kálilúg jelenlétében szerény kitermeléssel ugyan, de jól megismételhető műveletekkel a β -2-heptaacetil-alizarin-primverozidot kapcsolás útján előállítani. Acetilezéssel az anyag oktaacetil-vegyületté alakítható át, amely azután lúggal vizes alkoholos oldatban elszappanosítva, ruberythrinsavat⁴² szolgáltatott. Ezáltal most már az elemzés és szintézis alapján a következő szerkezet tulajdonítható a ruberythrinsavnak (XII):



XII. Ruberythrinsav.

Isoprimveróz.

A primveróz szintézisére irányuló egyik kísérletnél, ahol a higanyacetát nem volt elég finoman porítva, ennek egy része nem

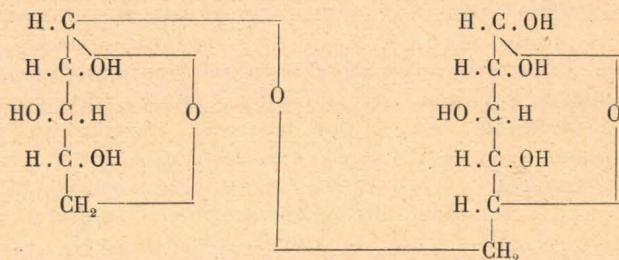
³⁹ Zemplén G. és Müller S., Math. és Term.-tud. Ért. 47, 41 (1930); Zemplén G. és Müller S., B. 62, 2107 (1929).

⁴⁰ Journ. chem. Soc. London 1930, 1136.

⁴¹ Journ. chem. Soc. London 1936, 1701.

⁴² Zemplén G. és Bognár R., Math. és Term.-tud. Ért. 58, 380 (1939); Zemplén G. és Bognár R., B. 72, 913 (1939).

oldódott fel és a reakciókeverék feldolgozásánál sokkal kevesebb *α*-acetoklór-primverózt (XI) kaptunk, mint máskor. Az anyalúg egy új, erősen jobbra forgató, szépen kristályosodó acetoklór-vegyületet szolgáltatott, amely közelebbi vizsgálatnál *α*-acetoklór-6-1-*d*-xylosido-*d*-glükóznak bizonyult és amelyet *α*-acetoklór-isoprimveróznak neveztünk el. Ez a megfigyelés arra készítetett minket, hogy a higany-acetát mennyiségét szándékosan $\frac{1}{2}$ mol = 25 %-ra csökkentjük, amikor a kiváló csapadékból az acetoklór-primveróz teoretikus mennyiségének 31,5 %-át és a benzolos anyalúgból az acetoklór-isoprimveróznak kb. 32 %-át sikerült elkülöníteni. Ha a klórt acetáttal cseréljük ki és a keletkező heptaacetil-vegyületet elszappanosítjuk, akkor a jól kristályosodó, gyengén édes ízű, lefelé mutorotáló, szabad *isoprimveróz*-hoz jutunk (XIII).⁴⁸



XIII.

Nyilvánvaló, hogy eredményeimet azért érhettem el, mert egész sora a kiválóan képzett vegyészeknek segédkezett tudományos kutatásaimban. A számos munkatárs közül, aki intézetemben dolgozott, azokat említem meg névszerint, akik különlegesen hozzájárultak az intézet tudományos sikereinek kivívásához. Ezek időbeli sorrendben:

Dr. Földi Zoltán, egyetemi magántanár, jelenleg a Chinoin-gyár vezérigazgatója.

Schwalm György, jelenleg a Vadász-tölténygyár igazgatója.

Vitéz Bartha Andor, jelenleg honvédműszaki ezredes, a fűzfői ipartelepek vezérigazgatója.

Dr. Hoffmann Sándor, műegyetemi magántanár, jelenleg a Chinoin-gyár igazgatója.

Dr. Kiss Dénes, műegyetemi magántanár, jelenleg honvédműszaki százados.

Dr. Csűrös Zoltán, műegyetemi nyilv. rendes tanár, jelenleg már kollégám.

Dr. Müller Sándor, jelenleg egyetemi magántanár.

Dr. Bruckner Zoltán, jelenleg a Hungária gumigyár fővegyésze.

Dr. Gerecs Árpád, műegyetemi magántanár, jelenleg a Chinoin-gyár fővegyésze.

Dr. Bognár Rezső, jelenlegi adjunktusom.

⁴⁸ *Zemplén G.*, Math. és Term.-tud. Ért. 58, 356 (1939); *Zemplén G. és Bognár R.*, B. 72, 1160 (1939).

Ólom meghatározása sok szervesen anyagot is tartalmazó szerves anyagokban.

Vastagh Gábor-tól.

(Közlemény a M. Kir. Országos Közegészségügyi Intézet Chemiai Osztályáról.)

Érk. 1941. XI. 4.

Iparegészségügyi vagy általános egészségügyi vizsgálatoknál, de chemiai-technológiai vizsgálatoknál is gyakran kerülünk azon feladat elé, hogy ólmot határozzunk meg aránylag nem sok, vagy legalább is nem túlnyomó szerves anyag, viszont sok szervesen kísérőanyag jelenlétében. Így a viaszosvászon, linoleum, olajfestékek, gummiárúk, növényvédőszeres többnyire tartalmaznak ólmot, amellet többkevesebb szervesen töltő- és színezőanyagokat is. Az iparhygienikusnak gyakran fontos tudnia, hogy egy régi mázolásnak mennyi az ólomtartalma (vasszerkezetek szétszedésénél ólommérgezés). Egy ízben egy ólomüzemet környező háztetőkön összegyűjtött porban kellett ólmot meghatároznom. Ez a por kvarcon, mészkövön, vasoxydon, téglatörmeléken kívül sok kátrány- és koromrészecskét tartalmazott. A növényvédőszeres az ólom- és calciumarzenáton kívül ma védőkolloidokat és a tapadást elősegítő szereket tartalmaznak (kazein, enyv, zsíralkoholszulfonátok). A kencés készítmények (viaszosvászon, olajfestékretegek) pedig az ólmot szappanként tartalmazzák.

A feladat tehát egészen más, mint mikor biológiai anyagokban (vér, excretumok, táplálék) kell csekély mennyiségű ólmot meghatározni. Utóbbi kérdésnek igen nagy irodalma van, de alig találunk megfelelő előírásokat a dolgozatom címében körülírt feladat megoldására. Az Egyesült Államok hivatalos eljárása¹ növényvédőszeresben úgy végezteti az ólom meghatározását, hogy az anyagot kb. 13 %-os salétromsavval főzve, a savanyúság letompítása után az ólmot kromátként kicsapja és azt leszűrve megméri. Tapasztalataim szerint azonban a PbCrO_4 még hosszas digerálás után is átmege a legsűrűbb szűrőn is, amin nem is csodálkozhatunk, hiszen a salétromsavas főzéssel a védőkolloidokat, diszpergálószereseket igazán nem ronszolhatjuk el. Az említett por vizsgálatánál a kátrány és korom szintén zavarólag hatottak volna, az eljárás azonban azért sem válhatott be, mert az eredetileg ólomoxid és minimumként jelenlévő ólom jelentős része a gyárvidék levegőjétől már szulfáttá alakult. A kencés készítmények esetében pedig kézenfekvő, hogy az ólmot nem határozhatjuk meg a szerves anyagok elroncsolása nélkül.

Amennyiben egyáltalán található ilyenemű készítmények vizsgálatára vonatkozó előírás, az az anyag elégetése (még biológiai anyagoknál is többnyire így) után az ólmot a szervesen elemzési szabályok szerint határoztatja meg. Intézetünk Chemiai Osztályán másfél évtizede folytatott gyakorlat tapasztalatai szerint fémek meghatározásánál szerves anyagok jelenlétében kizárólag a nedves ronsolást használjuk. Az égetésnél sok fém kisebb-nagyobb mértékben elillanhat, továbbá reagálhat az égetésre szolgáló tégely anyagával. Foko-

¹ Official and tentative methods of analysis (Washington 1930) 45. oldal.

zott mértékben áll ez az ólomra, amely már alacsony hőmérsékleten is erősen illó,² másrészt ötvöződik a platínával (ha szerves anyagok jelenlétében redukálódik), a porcelánnal vagy kvarccal pedig salakot ad. Szerves anyagok elégetésére pedig, főleg ha sok a szervesetlen anyag bennük, néha elég magas hőmérsékletet kell használnunk. Ezzel szemben a *Schulek E.* által bevezetett és munkatársaival kidolgozott kénsav-hidrogenperoxidos nedves roncsolás,³ mint azt Intézetünkben (de más helyeken is) sok ezer példa bizonyítja, kitűnően alkalmas úgy minimális mennyiségben jelenlevő, mint tekintélyesebb fém-mennyiségek meghatározására.

Ólom esetében ez a roncsolási eljárás annyiban válik kényelmetlenné, hogy befejeztével az ólom mint oldhatatlan ólomszulfát van jelen a többi szervesetlen anyag mellett. Azonban ebből az elegyből elkülöníthetjük az ólmot ammóniumacetátos (vagy nátriumacetátos) kioldással, amint az a bírósági vizsgálatoknál használatos is (bár nem nedves roncsolás után.)⁴ Az acetátos közegből az ólom közvetlenül is leválasztható kromátként, szóval nem szükséges előbb kénhidrogénnel a szulfidot leválasztani és ezt azután mérhető vegyületté (PbSO_4 , PbCrO_4) átalakítani, mint az az analitikában szokásos (*Treadwell*). Amint vizsgálataim bizonyítják, az ólom így kényelmesen és elég gyorsan meghatározható. Alábbiakban az általam javasolt eljárás részletesen közlöm; a számadatokat az eljárás leírása után ismertetem.

Bemérünk annyi anyagot, amennyi kb. 0.04—0.45 g ólomnak megfelel. Ez tartalmazhat gyakorlatilag szinte korlátlannak mondható mennyiségű szerves anyagon, valamint 1—1.5 g-nyi oldhatatlan szervesetlen anyagon (kvarc, csillám) kívül kísérleteim szerint 0.2 g-ig vasat, 0.2 g-ig rezet, 0.3 g-ig zinket, 0.3 g-ig kadmiumot, 0.2 g-ig ónt, 0.07 g-ig kromot, 0.2 g-ig alumíniumot, 0.2 g-ig kalciumot, 0.2 g-ig arzént, 0.1 g-ig antimont, továbbá magnéziumot és alkálifémeket. A közölt számok azt jelentik, hogy ezen mennyiségekig végeztem kísérleteimet; de nyilván lehet sokkal nagyobb mennyiségek jelenlétében is az ólmot meghatározni, legfeljebb a kioldó acetát mennyiségét növeljük. Nem tartalmazhat ellenben a vizsgálandó anyag báriumot.

Az anyagot bevisszük 100 cm³-es jenai Kjeldahl-lombikba; ha a bemért szerves anyag mennyisége meghaladja a 6—8 g-ot, úgy 250 cm³-esbe. Folyékony anyagot (növényvédőszer) bemoshatunk vízzel. Bedobunk 1—2 üveggyöngyöt, majd az anyag mennyisége szerint 5—20 cm³ tömény kénsavat adunk az anyaghoz. Minél több a kénsav, annál kényelmesebb és gyorsabb a roncsolás, annál kevésbé gyantásodik el a szerves anyag, viszont annál tovább tart a kénsav

² Lásd pl. L. T. Fairhall, Amer. Journ. Publ. Health 1938, 825. Weyrauth, Z. Hyg. Inf. 111, 162 (1932).

³ Arzénre: *Schulek E.* és *Villecz P.* Z. anal. Ch. 76, 81 (1929). *Schulek E.* és *Rózsa P.* Pharmaz. Zentralhalle 1939, 553 (aktív szénben), továbbá *Vastagh G.* Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesítője 1940, 191. — Higanyra: *Schulek E.* és *Flóderer I.* ugyanott 1934, 147. — Vasra: Ugyanők, ugyanott 1939, 210. — Rézre: *Vastagh G.*: ugyanott 1939, 326. — Mangánra: *Schulek E.* és *Menyháth P.* ugyanott 1939, 513. — Alumíniumra: még nem jelent meg.

⁴ *V. Froboese*, Arch. Hyg. 96, 289 (1926), *Fr. Fretwurst* és *A. Hertz*, l. c. 104, 215 (1930), *K. Höll*, Z. anal. Ch. 102, 4 (1935), *A. Necke* és *H. Müller* Arch. Pharm 1933, 81.

elűzése a roncsolás befejeztével. Ugyancsak növeli a felhasználandó kénsav mennyiségét, ha sok a rosszul oldódó szerves anyag (Ca, Fe), ami könnyen lökdösődést okoz. Ha sok az elroncsolandó szerves anyag, a kénsav mennyiségével felmegyünk 50 cm^3 -re, sőt még e fölé is.⁵ A ferdén befogott lombik tartalmát kis lánggal kezdjük melegíteni, amíg fehér kénsavgőzök jelennek meg. Ha az anyagot vízzel mostuk be a lombikba, ezt addig forraljuk, amíg a kénsav teljesen bekonzentrálódik. Most 30%-os hidrogénhiperoxidot (lehet Richter G. féle, felesleges a drágább Perhydrol; a nyomokban a jelenlevő foszforsav, kísérleteim szerint, nem zavar) adunk a forrásban lévő elegyhez, eleinte cseppenként. Pár csepp hozzáadása után mindig lehet gyorsabban, vékony sugárban $2\text{--}5\text{ cm}^3$ -t is hozzáadni, de a tapasztalat az, hogy a legtöbb anyag gyorsabban roncsolódik, ha a kénsav nem hígul fel, hanem a H_2O_2 -t gyors csepegtetés formájában adagoljuk. A H_2O_2 hozzáadását mindaddig folytatjuk, amíg a hozzáadásban kis szünetet tartva, a kénsav pár perces forralás után nem barnul meg többé. Sok vagy nehezen roncsolható szerves anyag (zsírneműek, szénrészcsekék) esetén, ha a reakciós elegy a sok H_2O_2 -hozzáadás folytán felhígult, célszerű időnként a H_2O_2 -hozzáadással szünetet tartva, az elegyet addig forralni, amíg ismét kénsavgőzök jelennek meg és utána csepegtetni ismét a H_2O_2 -t.

A roncsolás kezdetén fekete, sötét oldat a szerves anyag teljes elroncsolása után világos, szintelen (illetve az esetleges Fe, Cu, Cr-tól színezett) lesz. Megtörténik néha, főleg ha kevés a kénsav, hogy a szerves anyag a roncsolás elején elgyantásodik és szilárd csomókban úszik a folyadék tetején. Ennek az elroncsolása csak H_2O_2 -dal igen soká tart, ilyenkor tehát a kissé (de nem teljesen) lehűlt oldathoz kb. $10\text{--}20\text{ cm}^3$ füstölő salétromsavat adunk, eleinte cseppenként, majd vékony sugárban, aztán ismét forralni kezdjük az elegyet. Mikor már nem távoznak abból barna gőzök, folytatjuk a H_2O_2 -hozzáadást. Ha a csomók nem semmisültek volna teljesen meg, a salétromsavas adagolást megismételjük.

Az elroncsolt elegyet most a kénsav főtömegétől meg kell szabadítani. Evégből a lombikba egy meghajlított üvegcsővön át levegőáramot fúvatunk a forrásban tartott kénsav fölé⁶ és azt addig folytatjuk, amíg a lombikban az oldhatatlan sók mennyisége szerint, mintegy $1\text{--}2\text{ cm}^3$ kénsav marad csak. Ha a roncsolásnál salétromsavat is használtunk, ennek egy része gyakran visszamarad (nitrosyl-kénsav), és a H_2O_2 sem bontja el teljes biztonsággal. Mivel ez az

⁵ Itt említem meg, az általam szélsőséges esetekben is sikerrel használt, ú. n. fordított roncsolást. Hogy a szerves anyaghoz viszonyítottan szükséges sok kénsav mennyisége ne váljék túlságosan nagygyá, úgy járhatunk el, hogy a roncsolandó anyagot kis részletekben adjuk a lombikba. Így mindig elérhetjük, hogy aránylag sok kénsav van jelen kevés roncsolandó anyag mellett. A további részletét az anyagnak csak akkor adjuk a lombikba, amikor az előző részlet már teljesen el van roncsolva. Ilyen módon sikerült 18 g paradicsomport 4 óra alatt, 68 ill. 73 g kenőcsöt másfél munkanap alatt teljesen elroncsolni. A kénsav mennyisége mindig 100 cm^3 volt. Az olvadtn tartott kenőcsöt így öntöttem be a lombikba és a végén a poharat szűrőpapírdarabkákkal kitörültem. A paradicsomport kis kanálkával adagoltam. A roncsolás tartama alatt persze időnkint más elfoglaltságra is jutott idő.

⁶ Schulek E. és Vastagh G. Z. anal. Ch. 92, 352 (1933).

elemzésben zavarokat okozhat, teljesen el kell bontanunk. Evégből a roncsolás befejezése után a kénsavas oldathoz kétszer 3 cm^3 tömény sósavat csöpögtetünk. A kénsav elfutásánál ez a sósav teljesen elillan.

A lombikba, az elegy lehűlése után, kb. 100 cm^3 vizet adunk, lóbálással jól elkeverjük, sőt célszerűen fel is forraljuk. (Ha ön van jelen, néhány percig kell forralnunk, ebben az esetben különben a kénsavat csak kb. 5 cm^3 -ig fuvatjuk el. Ismét lehűlni hagyjuk, majd leszűrjük 9 cm átmérőjű Schleicher és Schüll-féle 589,3 számú, kék jelű szűrőpapíron, ügyelve arra, hogy a csapadékból minél kevesebb jusson a szűrőre. A lombik tartalmát és a szűrőt kimossuk összesen 50 cm^3 0.5% -os $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -oldattal (ez visszaszorítja a PbSO_4 oldékonyságát), miközben lehetőleg ismét visszatartjuk a csapadékot a lombikban. Krom jelenlétében a kénsavas szüredék néha zavaros; ilyenkor új kékjelű szűrőpapíron szűrjük át.

A leírt művelet befejeztével tehát a csapadéokban jelen van az ólom, a calcium és a krom mint a szulfát (a kromisulfát oldhatatlan módosulata)⁷, a vas, alumínium, ön egy része mint bázisos szulfát, végül a kovasav és a kvarc. A többi fémek túlnyomórészkben oldatba mentek és eltávolítottak. Az oldhatatlan csapadékból az ólmot kioldhatjuk ammónium- vagy nátriumacetátoldattal. Használhatjuk akár a volt III. Magyar Gyógyszerkönyvben hivatalt Ammonium aceticum solumot (ez kb. 15% -os oldat), akár pedig egy oldatot, amely literenként $180\text{--}200\text{ g}$ kristályos nátriumacetátot és az oldóhatás elősegítésére 25 cm^3 jégcetet tartalmaz. Az acetátoldatból kb. 20 cm^3 -t adunk a lombikba és azt néhány percig enyhe forrásban tartjuk, majd azon forrón ráöntjük a szűrőre. Ha előbb a kénsavas oldat leszűrésekor észrevehető csapadék került volna a szűrőre, a biztos oldódás elérése végett ismételtén át kell rajta öntenünk a forró acetátoldatot, vagy még jobb ez esetben, ha a szűrőpapírt digeráljuk az acetátoldattal, mielőtt azt a csapadék főtömegének az oldására használjuk és új szűrőpapíron szűrünk. A csapadékból való forralásos kioldást megismételjük még 5 cm^3 acetátoldat + 5 cm^3 víz elegyével s végül a lombikot és a szűrőt kimossuk összesen 50 cm^3 forró vízzel, amibe $1\text{--}2\text{ cm}^3$ acetátoldatot is tehetünk. A szűrőpapírnak az oldás után H_2S -től nem szabad megbarnulnia.

A tiszta szüredéket 250 cm^3 -es Griffin-pohárban gyűjtjük. Ha a kioldást ammóniumacetáttal végeztük, 5 cm^3 10% -os ecetsavat is adunk hozzá. Ha a vizsgált anyagban vas vagy alumínium van, ennek bázisos szulfátja visszamarad a kénsavas vizes oldat leszűrésénél és egy része az acetátos kioldásnál oldatba megy, az oldat felhígításakor és felforraláskor részben hydrolitos bomlás folytán csapadékként kiválik. Ezt megakadályozhatjuk, ha az említett fémeket komplexvegyületekként megkötjük. Erre a célra a már más esetben⁸ is jól bevált citromsavat használtam. Az oldathoz tehát Fe és Al jelenlétében 1 g kristályos citromsavat (pro anal) adunk, majd vízzel kb. 150 cm^3 -re hígítjuk és felforraljuk. Citromsavval a krómot is eltüntethetjük. Mikor forrni kezd az oldat, 10 cm^3 10% -os káliumkromátoldatot adunk

⁷ Lásd E. Schmidt: Lehrbuch d. Pharmaz. Chemie, I. kötet (Braunschweig 1933), 1152 o.

⁸ Vastagh G. Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesítője 1939, 326.

hozzá, előbb cseppenként, majd vékony sugárban, ügyelve, hogy az ne a pohár falára folyjon. Az oldatot a lecsapás alatt is kis lánggal állandó forrásban tartjuk, sőt még utána is 1—2 percig, amíg csak a sárga csapadék láthatóan tömörül. Szükség esetén a csapadékot már egy óra múlva leszűrhetjük, de mivel ez esetben a szűrés kissé lassú, célszerűbb a szűrést másnap végezni. Szűrésre 10G4 jelű jenai üvegszűrő-tégelyeket használunk. Szívatta a szűrés gyors, a csapadékot vízsugárral gyorsan ráöblíthetjük a szűrőtégelyre. Ha esetleg egy kevés PbCrO_4 tapadna a pohár falához, azt pár csepp víz és 1—2 csepp 10%-os NaOH segítségével feloldjuk és pár csepp híg ecetsavval megsavanyítva, kicsapjuk. A tégelyre már rászűrt PbCrO_4 -réteg ezt a frissen kivált csapadékot jól visszatartja. A tégelyt előbb kb. 10 cm^3 víz és 1 cm^3 acetátoldat (valamint esetleg egy kristályka citromsav) oldatával mossuk ki, majd kb. 50 cm^3 forró vízzel. A mosóvíz az első 20—30 cm^3 után teljesen szintelen már. Végül a tégelyeket megszáritjuk 140° -on 2 óráig. A kapott csapadék súlya 0.6341-el szorozva adja az ólomtartalmat.

A Pb:PbCrO_4 arányból számított tényező 0.6411 lenne; amint az I. táblázatban közölt adataim mutatják, a csapadék súlya, legalább is a választott határok között, mindig 1.096%-kal nagyobb értéket adna, ha a stöchiometriás képlettel számolunk; és pedig függetlenül attól, hogy a lecsapást egyszerűen ólomnitrátos oldatból vagy pedig ólomszulfátnak ammonium- vagy nátriumacetátos oldatából végezzük. Ennek a jelenségnek az okát nem vizsgáltam. A szárítási hőmérséklet növelésével az eredmény nem változik (sőt, csak 130° -on szárítva is a csapadékok alig 0.1 mg-mal nagyobbak még), így hát el kellett fogadni, hogy tapasztalati tényezővel számoljunk. Mivel az eltérés minden számításba jövő csapadék mennyiségnél azonos, feltehető, hogy a csapadék mindig azonos összetételben válik le. (Tapasztalati tényezők és javítószámok használata a súlyelemzésben nem új: utalok *Winkler Lajos* munkásságára.⁹

A szűrőtégelyből a csapadék főtömegét kiszórjuk, a többit kb. 5%-os nátronlúggal oldjuk rövid ideig, esetleg még salétromsavval is, majd bő vizet szívatunk át a tégelyen.

Az általam javasolt módszer alátámasztására a következő kísérleteket végeztem. Készítettem egy ólomnitrát-oldatot, amelynek ólom-tartalmát *Winkler L.* eljárásával¹⁰ meghatároztam. Ebből mértem le a kísérleteimhez, mindenkor kalibrált *Winkler*-féle csapos pipettákat használva, különböző mennyiségeket. A lecsapást mindig kb. 150 cm^3 térfogatú oldatban végeztem. Az eredményeket, valamint a hozzáadott különféle acetát- és sav-mennyiségeket az I. táblázat tünteti fel. Amint látható, a kromát-csapadék súlya, függetlenül a hozzátétektől, egyformának adódik. A táblázatban látható adatokból számítottam ki a fentebb megadott tapasztalati tényezőt. A további kísérleteknél a „Talált ólom-mennyiség” mindig evvel a faktorial számított ki.

⁹ Ausgewählte Untersuchungsmethoden für das chemische Laboratorium. Stuttgart 1931.

¹⁰ loco cit.

A további kísérleteket úgy végeztem, hogy a lemért ólom-oldathoz hozzáadtam a II. táblázatban megadott fémeket, többnyire sóik alakjában, 3 cm^3 tömény kénsavat és az oldatot a kénsav kezdő füstöléséig forraltam, végül kis térfogatra befűvattam. Vas, ón, arzén és antimon esetében H_2O_2 -ot is adagoltam. A továbbiakban teljesen úgy jártam el, mint a dolgozatom elején leírtam. Általában olyan fémek befolyását igyekeztem megállapítani, amelyek jelenlétével festékekben, növényvédőszerekben, helyiségek és utcák porában számolhatunk. A kromot nem adtam külön sóként az anyaghoz, hanem tiszta ólomkromátot mértem be¹¹ elvégeztem a $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$ -os roncsolást és ebből a roncsolási maradékokból oldottam ki és csaptam le az ólmot. Az eredmények a II. táblázatban vannak összefoglalva. Amint látható, az ólom az eljárással úgyszólván valamennyi számba jövő idegen elem jelenlétében kielégítő pontossággal meghatározható.

Bárium jelenlétében az ólom így nem határozható meg. Az ólom-szulfát ugyanis bárium-szulfát mellől ammonium- vagy nátriumacetáttal csak abban az esetben lenne tökéletesen kioldható, ha a két só elegyét előzőleg nem melegítettük. Ha azonban valamilyen ólomsót BaSO_4 jelenlétében kénsavas lefüstölésnek vetünk alá, utána az ólom még olyan hosszas vagy sokszor megismételt acetátos kioldással sem oldható ki többé teljesen, hanem 5–10%-os hiány lép fel. Ez a viselkedés, úgy látszik, összefügg a bárium *Schulek E.* által kimutatott¹² erős komplex-képző hajlamával. *J. Majdel*¹³ feltételezi, hogy egy

$$\text{Ba} \begin{array}{c} \text{SO}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}_4 \end{array} \text{Pb}$$
 kettősső keletkezik. Mindenesetre bárium jelenlétében ez az elválasztás nem használható és *Treadwell*¹⁴ adata (ammonium-acetátos Pb—Ba-elválasztás) hibás. Bárium jelenlétében a szulfátokat szódával kell feltárni.

Ha a jelenlévő ólom mennyisége kicsi, vagy az elroncsolandó anyag mennyisége igen nagy lenne, térfogatossá meghatározást is használhatunk. Legyen jelen 0.005–0.030 g ólom. A roncsolást, elfüstölést stb. ugyanúgy végezzük, mint azt a súlyszerinti eljárásnál leírtam. A szulfátmaradék kimosására rendszeren elég $30-40 \text{ cm}^3$ 0.5%-os $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ -oldat, az ólom kioldására pedig $15+5 \text{ cm}^3$ acetátoldat és 30 cm^3 forró víz. (Ha nagytömegű az oldhatatlan szulfátmaradék, ajánlatos a súlyszerinti eljárásnál megadott mennyiségeket használni.) Vas vagy aluminium jelenlétében 0.5–1 g citromsavat is adunk hozzá és az oldat térfogatát vízzel $80-100 \text{ cm}^3$ -re kiegészítve, forralás közben lecsapjuk az ólmot 5 cm^3 10%-os K_2CrO_4 -oldattal. Az elegyet éjen át állni hagyjuk, majd leszűrjük jeni üvegszűrő Allihn-csővön (15aG4), kimossuk előbb 5 cm^3 kevés acetátoldatot (és esetleg citromsavat) tartalmazó forró vízzel, majd kétszer 25 cm^3 forró vízzel, (ügylve, hogy ne maradjon K_2CrO_4 az Allihn-cső felső részén se). Az ólomkromát híg sósavban kissé nehezen oldódik, töményebb sav

¹¹ Cigarettafüvnyben: lásd *Schulek E. és Villecz P.*, Z. anal. Ch. 76, 81 (1929).

¹² Szóbeli közlése.

¹³ Z. anal. Ch. 83, 36 (1931).

¹⁴ Lehrbuch d. analyt. Chemie II. kötet (1927), 145.

pedig a mérés pontossága szempontjából nem kívánatos. Elősegíthetjük azonban az oldódást, ha a sósavhoz nátriumkloridot is adunk; célszerűnek bizonyult kb. 5%-os sósav, amelynek 100 cm³-ében 22–23 g NaCl-ot oldottunk. Ebből az elegyből 30–35 cm³-t öntünk, hidegen, az Allihn-csőbe és az PbCrO₄ oldódását elősegítjük esetleg üvegbottal való dörzsöléssel is. A csövet végül kimossuk 30 cm³ hideg vízzel. Az oldatot 200 cm³-es üveg dugós Erlenmeyer-lombikba visszük, hozzáadunk 1 g nagykristályú KHCO₃-ot,¹⁵ ennek majdnem teljes feloldódása után 1–2 g KJ-ot és rögtön azután¹⁶ a kivált jódot mérjük 0.1 n-tioszulfát-oldattal. Ajánlatos a mérést a vége felé lassan végezni, erősebben összerázva; így nem titrálunk túl. A megadott ólom-mennyiség fölé menni azért sem célszerű, mert a kromi-oldat zöld színe a jódkeményítő kék színének megfigyelését már zavarja. Ha a titrálás folyamán aransárga pikkelyekben, ugyancsak zavaró színű PbJ₂ válnék ki, ezt néhány cm³ NaCl–HCl-eleggyel feloldhatjuk. 1 cm³ fogyott 0.1 n-tioszulfát = 0.006907 g ólom. A térfogatossal meghatározással kapott eredményeimet a III. táblázatban foglaltam össze.

A sósavas ólomkromát-oldat hatóértéke, kísérleteim szerint, néhány óráig teljesen állandó; hosszabb idő múlva azonban (éjjelen át), főleg világosságon ez klorfejlődés közben csökken.

Lehetne az ólom meghatározását mikrotitrálással is végezni (0.01 n vagy még hígabb oldattal); erre vonatkozóan utalok a 4. alatt említett irodalomra.

Végül közlöm néhány anyag vizsgálatának eredményét, amit a leírt módszerrel végeztem. (IV. táblázat).

* * *

Legyen szabad e helyen megemlítenem azt a módot, amellyel a levegőben szálló por ólomtartalmát kimutathatjuk; ez iparegészségügyi vizsgálatoknál gyakran fontos lehet. Készítünk egy 10%-os vizes gelatin-oldatot, amelyben mintegy 1% KJ-ot oldunk. Ezt az oldatot néhány mm vastag rétegben kiöntjük előmelegített Petri-csészékbe (10 cm átmérőjükbe kb. 15 cm³ kell). Befedve, rázkódásmentesen kihűlni hagyjuk. Azon helyen, ahol a levegőben az ólomport ki akarjuk mutatni, kiteszük az éppen hogy megnedvesített felületű Petri-csészét 10 perc — 1 óráig, majd befedve eltesszük. Ha a csészén óvatosan végig folytatunk 10%-os ecetsavat és azt rögtön leöntjük a csészéről, az ólomszemcsék reagálnak a KJ-dal sárga ólomjodidot képezve. Még feltűnőbbé tehetjük ezt, ha a csészékről fényképfelvételt készítünk. Fehér alapon, Agfa 31-es színszűrővel, kemény lemezre felvéve és kemény előhívóval dolgozva, igen jól feltűnő sötét foltocskák alakjában észlelhető az ólomtartalmú por jelenléte.

¹⁵ Lásd Schulek E. és Dózsa A. Z. anal. Ch. 86, 81 (1931).

¹⁶ M. Kolthoff: Die Massanalyse, II. kötet (Berlin 1931) 449. oldal.

I. Táblázat.

Bemért ólom g	A lecsapás körülményei	Kapott ólom- kromát g	Stöchiometriásan számított ólom g	Eltérés ‰
0.0475	Egyszerűen vizes közegből	0.0748	0.0480	+ 1.06
0.0475	„ „ „	0.0749	0.0480	+ 1.06
0.1184	„ „ „	0.1866	0.1196	+ 1.04
0.1184	„ „ „	0.1866	0.1196	+ 1.04
0.1184	„ „ „	0.1867	0.1197	+ 1.10
0.2376	„ „ „	0.3750	0.2404	+ 1.18
0.2376	„ „ „	0.3749	0.2403	+ 1.15
0.3560	„ „ „	0.5618	0.3602	+ 1.18
0.3560	„ „ „	0.5615	0.3600	+ 1.12
0.4753	„ „ „	0.7500	0.4808	+ 1.16
0.4753	„ „ „	0.7498	0.4807	+ 1.13
0.0475	25 cm ³ Na-acetát	0.0747	0.0479	+ 0.85
0.1184	„ „	0.1865	0.1196	+ 1.00
0.1184	„ „	0.1867	0.1197	+ 1.10
0.2376	„ „	0.3750	0.2404	+ 1.18
0.3560	„ „	0.5617	0.3601	+ 1.15
0.1184	ugyanaz + 2 g citromsav	0.1867	0.1197	+ 1.10
0.2376	„ „ „	0.3749	0.2403	+ 1.15
0.0475	25 cm ³ NH ₄ -acetát + 5 cm ³ 10 ‰-os ecetsav	0.0747	0.0479	+ 0.85
0.1184	„ „	0.1866	0.1196	+ 1.04
0.1184	„ „	0.1867	0.1197	+ 1.10
0.2376	„ „	0.3751	0.2405	+ 1.22
0.3560	„ „	0.5618	0.3602	+ 1.18
0.1184	ugyanaz + 2 g citromsav	0.1867	0.1197	+ 1.10
0.2376	„ „ „	0.3751	0.2405	+ 1.22
0.1184	50 cm ³ NH ₄ -acetát + 2 g citrom- sav + 10 cm 10 ‰-os ecetsav	0.1866	0.1196	+ 1.04
0.1184	„ „	0.1867	0.1197	+ 1.10

II. Táblázat.

Bemért ólom g	Hozzáadott idegen anyag g	A kioldás és lecsapás körülményei	Kapott ólom- kromát g	Talált ólom g	El- térés ‰
0.1184	Cd 0.25	25 cm ³ Na-acetáttal	0.1867	0.1184	± 0
0.1184	"	25 cm ³ NH ₄ -acetáttal	0.1866	0.1183	-0.1
0.0475	Zn 0.35	" "	0.0746	0.0473	-0.4
0.1184	"	25 cm ³ Na-acetáttal	0.1864	0.1182	-0.2
0.2376	"	" "	0.3750	0.2378	+0.1
0.0475	Cu 0.20	" "	0.0745	0.0472	-0.7
0.1184	"	" "	0.1865	0.1183	-0.1
0.1184	"	25 cm ³ NH ₄ -acetáttal	0.1863	0.1181	-0.3
0.2376	"	" "	0.3745	0.2375	± 0
0.1184	Vízkeg 0.20	" "	0.1870	0.1186	+0.2
0.2376	" "	" "	0.3750	0.2378	+0.1
0.3560	" "	" "	0.5614	0.3560	± 0
0.0475	Fe 0.1	" "	0.0746	0.0473	-0.4
0.0475	"	25 cm ³ Na-acetáttal	0.0749	0.0475	± 0
0.1184	"	" "	0.1862	0.1181	-0.3
0.1184	"	25 cm ³ NH ₄ -acetáttal	0.1863	0.1181	-0.3
0.2376	"	" "	0.3748	0.2377	± 0
0.2376	"	25 cm ³ Na-acetáttal	0.3751	0.2379	+0.1
0.0475	Ca 0.20	" "	0.0746	0.0473	-0.4
0.0475	"	" "	0.0748	0.0474	-0.2
0.1184	"	" "	0.1866	0.1183	-0.1
0.1184	"	" "	0.1870	0.1186	+0.2
0.2376	"	25 cm ³ NH ₄ -acetáttal	0.3748	0.2377	± 0
0.2376	"	" "	0.3750	0.2378	+0.1
0.3560	"	" "	0.5613	0.3559	± 0
0.3560	"	" "	0.5610	0.3557	-0.1
0.1184	Sb 0.10	25 cm ³ Na-acetáttal	0.1863	0.1181	-0.3
0.1184	"	" "	0.1864	0.1182	-0.2
0.0475	As 0.20	25 cm ³ NH ₄ -acetáttal	0.0746	0.0473	-0.4
0.1184	"	" "	0.1866	0.1183	-0.1
0.1184	"	25 cm ³ Na-acetáttal	0.1866	0.1183	-0.1
0.2376	"	" "	0.3750	0.2378	+0.1
0.1184	Al 0.10	" "	0.1863	0.1181	-0.3
0.1184	"	25 cm ³ NH ₄ -acetáttal	0.1862	0.1181	-0.3
0.2376	"	" "	0.3746	0.2375	± 0
0.1184	Sn 0.20	" "	0.1862	0.1181	-0.3
0.1184	"	" "	0.1861	0.1180	-0.4
Ólomkromát 0.2326	"	" "	0.2324	—	-0.1
" 0.2126	"	" "	0.2124	—	-0.1
" 0.4186	"	25 cm ³ Na-acetáttal	0.4182	—	-0.1
" 0.4618	"	" "	0.4615	—	-0.1
" 0.3197	"	" "	0.3194	—	-0.1

A vasat és aluminiumot tartalmazó mintáknál mindenkor 1 g citromsavat is oldottam a 150 cm³ folyadékban.

III. Táblázat.

Bemért ólom g	Hozzáadott idegen anyag g	Fogyott 0.1 n—Na ₂ S ₂ O ₈ cm ³	Talált ólom g
0.0094	Cu 0.20	1.38	0.0095
0.0094	"	1.39	0.0096
0.0188	"	2.73	0.0189
0.0188	"	2.74	0.0189
0.0094	Fe 0.10	1.37	0.0095
0.0094	"	1.38	0.0095
0.0188	"	2.74	0.0189
0.0188	"	2.75	0.0190
0.0282	"	4.10	0.0283
0.0282	"	4.11	0.0284
0.0094	Ca 0.20	1.38	0.0095
0.0094	"	1.40	0.0097
0.0188	"	2.73	0.0189
0.0188	"	2.74	0.0189
0.0282	"	4.11	0.0284
0.0282	"	4.09	0.0282
0.0188	As 0.20	2.74	0.0189
0.0188	"	2.74	0.0189
0.0282	"	4.10	0.0283
0.0282	"	4.12	0.0285
0.0094	Al 0.10	1.38	0.0095
0.0094	"	1.40	0.0097
0.0282	"	4.10	0.0283
0.0282	"	4.10	0.0283

IV. Táblázat.

A vizsgált anyag	Bemérés g	Kapott PbCrO ₄ g ill. fogyott 0.1 n-tioszulfát	Talált ólom ‰
Növényvédőszer: főtömege	3.6531	0.1093	1.90
Ca-arzeniát, továbbá casein és enyv	3.8684	0.1157	1.89
Por: homok, téglatörmelék, kvare, csillám, vasoxyd, ko- rom és pernye	0.5500 0.6052	0.1007 0.1109	11.61 11.66
Kenőcs: 86 ‰ vaselin és lanolin, 0.21 ‰ Al ₂ O ₃	73.4900 68.3722	2.11 cm ³ 1.97 cm ³	0.0140 0.0136

Bestimmung von Blei in auch viel anorganische Substanz enthaltenden organischen Substanzen.

Bei technischen, sowie hygienischen Untersuchungen wird man oft vor die Aufgabe gestellt, Blei in solchen Substanzen zu bestimmen, welche neben verhältnismässig wenig organischer Substanz viel anorganisches Material enthalten (Pflanzenschutzmittel, Firnisse, Anstrichfarben, Staub aus industriellen Abgasen). Eine trockene Veraschung des Materials bedeutet beträchtliche Bleiverluste, es wird also nass, mit konc. H_2SO_4 und H_2O_2 zerstört. Das nach der Zerstörung der organischen Substanz als unlösliches PbSO_4 neben den anderen anorganischen Stoffen vorliegende Blei wird mit Hilfe von Na — oder NH_4 — Acetat gelöst. Aus dieser Lösung lässt sich das Blei, nach Versuchen des Verfassers, auch ohne den Umweg über PbS , als Bleichromat quantitativ niederschlagen und dieses kann gewogen oder massanalytisch bestimmt werden. Gegen störende Al — oder Fe — Salze hilft ein Zusatz von Zitronensäure.

Die ausführliche Arbeit erscheint auch in deutscher Sprache in der Zeitschrift für analytische Chemie.

G. Vastagh.

Könyvismertetés.

Dr. W. Steinkopff: Die Chemie des Thiophens.

Verlag Theodor Steinkopff Dresden—Leipzig.

Bizonyos vegyületeket, amik később thiophen-származékoknak bizonyultak, már a thiophen előtt ismertek. A legrégebben ismert származéka volt a thionessal, amit *Laurent* fedezett fel 1844-ben és ami tetrafenil-thiofén. A dibenzothiofént 1870-ben *Stenhouse* állította elő és 1874-ben *Graebe* difenilénszulfidnak ismerte fel, 8 évvel a thiofén ismerete előtt. 1879-ben *Claisen* felismerte a kátrányból előállított benzol vöröses-ibolya színreakcióját fenilglioxilsavval tömény kénsav mellett, *Baeyer* pedig a kék színeződést izatinnal, az úgynevezett indofenin-reakciót. Ennek a színreakciónak nagy szerepe volt a tiofén felfedezésében. *V. Meyer* 1882-ben észrevette, hogy a benzoé-savból nátronmészszel készített benzol ezt a színreakciót nem adja és ennek a jelenségnek magyarázatára 3 feltevést állított fel, amelyek közül az utolsó az volt, hogy a kőszénkátrány-benzolban valami olyan, egyébként a benzollal rokonsajátságú anyag lehet kis mennyiségben, ami ezt a színeződést adja. Ez az utóbbi feltevés azután be is igazolódott. Sikerült hamarosan a tiofént elkülönítenie, sajátságait felismerni és szerkezetét beigazolni. Nevét kéntartalma és a fenilvegyületekkel való rokonsága alapján kapta. *Meyer* és munkatársai pár évi munkával bizonyították be az új vegyület feltűnő rokonságát a benzollal és megfélelő származékaival. Összefoglaló beszámolót is írt *Meyer* 1888-ban eredményeiről. Azóta összefoglaló munka nem jelent meg róla a mostani könyvig.

A kutató munka ezen a téren később meglehetősen alábbhagyott. Az akkoriban ismert származékoknak semmi gyakorlati jelentősége nem volt, míg *Friedländer* 1906-ban fel nem fedezte a 3-oxithionaftént, igazolva, hogy sajátságaiban az indoxilhoz hasonlít és hogy belőle az indigóval rokonfesték, a thioindigó, későbbi nevén thioindigóvörös B állítható elő. Egyidejűleg felismerték, hogy a 3-oxithionaftén keto-vegyületekkel, főleg ciklusosakkal, kapcsolódásra képes. Ezzel megnyílt a thionaftén-festékek előállításának az útja, aminek ma is nagy gyakorlati jelentősége van.

A thiofénnel kapcsolatos kutató munka nagyrészt éppen a könyv szerzője végezte. Beszámolójában ismerteti, rövid történelmi összefoglalás után, a thiofén szerkezetét, a gyűrű jelzését, előfordulását, előállítását, sajátságait, kimutatását és meghatározását, a benzolból való eltávolítását, helyettesítésének szabályait, élettani sajátságait és homológjait. Származékainak felsorolása közben részletesen megadja a különböző halogén, nitro, amino, oxi származékok, az aldehid, keton, karboxil-tartalmú vegyületek, a kén-származékok, a hidrált thiofének, a fém-vegyületek előállítását és sajátságait. Ismerteti az indofenineket, a fenilezett thioféneket, a thiofén gyökökkel helyettesített di-, tri- és tetrafenil-metán származékokat, az egybekapcsolódott thiofénekből álló thienileket, a piridin és kinolin thienil származékait, majd a thiofénből és aromás gyűrűből álló kondenzált rendszereket, a thionaftént és rokonvegyületeit. Végül a heterociklusos vegyületekkel alkotott kondenzált származékokról számol be.

A 232 oldalas könyv nagy előnye, hogy a részletes beszámolókat és leírásokat mindenütt bő irodalmi idézetek egészítik ki, ami rendkívüli mértékben megkönnyíti a vegyületcsoport tagjainak teljes megismerését. Az alapos munka szerzőjének saját, több mint 30 évig tartó kutató munkájára támaszkodik és rendkívül értékes munka, ami hivatott arra, hogy megkönnyítsen minden ezzel a vegyületcsoporttal foglalkozó kutató munkásságot.

Csürös Zoltán.

Hermann Ulich: Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie.
III. Auflage, XVI + 336 S. Th. Steinkopff, Dresden—Leipzig, 1941.

Az a tény, hogy *Ulich* könyve alig három esztendő múlva már harmadik kiadását érte meg, szembeszökően mutatja nagy népszerűségét. A szerző eredetileg azok számára írta könyvét, akik a fizikai kémiát segédtudományként használják. Ezért igyekezett az alapelveket világosan és érthetően kifejezni, de nem mondott le a matematikai képletek használatáról sem, mert különböző jelenségek előre való kiszámítása ép a legnagyobb haszna és célja a természettudománynak.

Megállapíthatjuk azonban, hogy nemcsak biológusok, mérnökök, kohászok stb. használhatják előnyösen *Ulich* könyvét, hanem igen sokat tanulhat belőle minden kémikus, nemcsak a kezdő, hanem az is, aki már ismeri az anyagnak több-kevesebb részét. Ennek oka az, hogy világos és magasabb szempontból kiinduló felfogása mindig a lehető legtisztábban állítja az olvasó elé tárgyát.

Sajnálatos, hogy helykímélés céljából lemondott a szerző az első és második főtételek ismertetéséről, mert azokat már tudottnak tételezi fel a kísérleti fizikából. Kerektség és teljesség szempontjából mégis sokkal jobb lett volna a terjedelem kis növelésébe is beletörődni.

A könyv főrészei: I. Halmazállapotok sajátságai, II. Kémiai és energetikai egyensúly, III. Kémiai kinetika, IV. Anyagszerkezet és kémiai erők. Ezek közül legjobban sikerült a II. rész, melyben a szerző saját módszerét is bemutatja (ezt bőven ismertettem folyóiratunk 46. kötetében, 32—40. o., 1940). A IV. rész kissé aránytalanul rövid.

Mindenhol élvezhetjük a világos, rövid és szabatos előadást, a legújabb eredmények feldolgozását és a lényegre való tapintást.

Hiányzik viszont minden terjengősség, mely azonban csak látszólag szokta a hasonló műveket „könnyen olvashatóvá” tenni.

Az első kiadással szemben csak néhány fejezet változott és új fejezetben tárgyalja szerző a fémes vezetőképességet. Igen hasznosak a gyakorlati példák, minden fejezet végén, melyekhez még a tulajdonképeni szövegben részletesen kidolgozott, ipari fontosságú számítások is járulnak.

Azt mondhatjuk, hogy *Ulich* műve kiváló vezető azok számára, akik komoly elmélyedéssel akarnak a fizikokémia tudományába hatolni.

Náray-Szabó István.

Anton Skrabal: Homogenkinetik.

(Die chemische Reaktion, Band V.)

XV + 231 S. Th. Steinkopff, Dresden—Leipzig, 1941.)

Ez a kitűnő stílusú könyv a klasszikus kémiai kinetikával foglalkozik és azt rövid terjedelme ellenére is kimerítően tárgyalja. Az egyidejűleg lefolyó szimultán reakciók kísérleti kutatása és számítása fontos része a könyvnek. Elsősorban ugyan szakember számára készült monográfia, mégis használhatja kezdő is, mert részletesen és világosan fejti ki az alapelveket. Matematikai követelményei csak az infinitezimál-számítás elemeire szorítkoznak.

Ugyancsak fontos a katalitikus eljárások tanulmányozása is, melyek a modern iparban oly nagy szerepre tettek szert és sok téren nélkülözhetetlenek.

Az első-, másod- és magasabbrendű reakciók egyenleteinek levezetése, számos részletesen kidolgozott példa után következik a reakciórend megállapításának fejtegetése a megfordítható reakciók, szimultán reakciók, katalízis, indukált reakciók, Landolt-reakciók, közeg és hőfok hatásának, végül a koncentrált rendszereknek a tárgyalása.

A mindvégig vonzó és érdekes könyv amellettszabatos és kimerítő is, ezért melegen ajánlhatjuk minden vegyész figyelmébe.

Náray-Szabó István.

Jelentés a Kir. Magyar Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának 1941. december 16-án tartott (321.) ünnepi üléséről.

A kémiai szakosztály megalakulásának 50. évfordulója alkalmából ünnepi ülést tartott. E nevezetes évfordulón a szakosztályt sok előkelő és lelkes barátja tisztelte meg megjelenésével. *Doby Géza* elnök üdvözölte a megjelenteket és a kémiai szakosztály 50. éves működéséről beszámolva (lásd e füzet 1—6. lapján) megnyitotta az ülést. Utána *Zemplén Géza* tartotta meg az ünnepi előadást (lásd e füzetben 6—19. lapon).

A nagy tetszéssel fogadott előadások után *Zimmermann Agoston*, a Természettudományi Társulat elnöke a Társulat és annak egyetemes szakosztálya, *Gróh Gyula* a Magyar Tudományos Akadémia és a Pázmány Péter Tudományegyetem általános kémiai intézete, *Moesz Gusztáv* a Társulat növényteni szakosztálya, *Éhik Gyula* a Társulat állattani szakosztálya, *Vámossy Zoltán* a Társulat élettani szakosztálya, *Ballenegger Róbert* a Társulat mezőgazdasági szakosztálya, *Széki Tibor* a Gyógyszerésztudományi Társaság és a Pázmány Péter Tudományegyetem szerves kémiai intézete, *Bodnár János* a debreceni Tisza István Tudományegyetem orvosi kara, *Grenczer Béla* a mezőgazdasági kísérletügy és az Országos Kémiai Intézet, *Csürös Zoltán* a Magyar Kémikusok Egyesülete nevében üdvözölték a jubiláló kémiai szakosztályt.

Doby Géza elnök a szakosztály nevében megköszönte az elhangzott üdvözléseket és a szakosztály további működésére kifejezett jókívánságokat és az ülést bezárta.

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratot **kat** olvashatóan írják, vagy gépeltessék le a félív egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefeleenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszővegezés nélkül.**

Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen-nyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendők (Budapest, XI. Szent Gellért tér 4.).

A Chemiai Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünet kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki a dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

szerint félóránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék

Felelős szerkesztő és a kiadásért felelős: DR. PLANK JENŐ.
BUZÁROVITS GUSZTÁV KÖNYVNYOMDÁJA ESZTERGOM.
Felelős nyomdatulajdonos: PHILIPP JÓZSEF.

404

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIAI SZAKOSZTÁLYA

DOBY GÉZA

BIZOTTSÁGI ELNÖK

BINDER-KOTRBA GÉZA CSÜRÖS ZOLTÁN MAUTHNER NÁNDOR
SZÉKI TIBOR VARGA JÓZSEF ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1942. MÁRCIUS—ÁPRILIS

XLVIII. ÉVFOLYAM. 3—4. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1942

TARTALOM.

	Oldal
<i>Csűrös Zoltán és Kenczlerné Fodor Erzsébet</i> : Nitrogénmeghatározás nitro- és nitrózó-vegyületekben	33
— Stickstoffbestimmung in Nitro- und Nitroso-Verbindungen mit der Kjeldahl-Methode	41
<i>Péteri Ervin</i> : A dietilstilbösztrol izomér dipropionátjáról.	42
— Über ein isomeres Dipropionat des Diäthylstilboestrols	45
<i>Vincze János</i> : Az üvegelektrod viselkedése és elmélete	46
<i>Csokán Pál</i> : Mikromódszer nagymolekulájú szerves anyagok molekula- súlyának meghatározására	56
— Zusammenfassung	60
<i>Vavrinecz Gábor</i> : A szaccharóz összefoglaló kristálytana	61
Könyvismertetések	70
Jelentés a szakosztály üléseiről	72



MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

H A V I S Z A K L A P

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XLVIII. KÖTET.

1942. MÁRCIUS—ÁPRILIS

3—4. FÜZET.

Nitrogénmeghatározás nitro- és nitrózó-vegyületekben.

Csűrös Zoltán és Kenczlerné Fodor Erzsébet-től.

— A Műegyetem Textil-kémiai Intézetében készült dolgozat. —

Érk. 1941. XII. 17.

Nitro- és nitrózó-csoportot tartalmazó szerves vegyületek nitrogéntartalmának meghatározása Kjeldahl-módszerrel egyes esetekben a számított értéknél alacsonyabb nitrogéntartalmat szolgáltat. Ennek elkerülése végett a módszert különbözőképpen módosították. A módosítások lényege abban áll, hogy roncsolás előtt vagy alatt redukálták a nitro- és nitrózó-vegyületeket.

*Eckert*¹ a redukciót a beméréshez kevert kénvirággal és 30—40 %-os oleummal végezte.

*Elek és Sobotka*² több nitro-vegyület nitrogéntartalmát határozták meg a Kjeldahl- és a mikroanalitikai Pregl-módszer kombinálásával. A feltáráshoz tömény kénsavat, K_2SO_4 -ot, glükózt és $CuSO_4$ -ot használtak. Ezt az eljárást *Harte*³ módosította, szelénoxiklorid katalizátort alkalmazva.

*Friedrich*⁴ szerint a jóddihidrogén még jobb redukáló hatású, mint a glükóz.

*Flamand és Prager*⁵ az azo-, azoxi- és hidrazo-vegyületeket alkoholos oldatban cinkporral és sósavval redukálták, majd kénsavval tárták fel, $CuSO_4$ és K_2SO_4 adagolásával.

*Margosches és Kristen*⁶ szerint a legtöbb aromás nitro-, dinitro- és trinitro-vegyület, melyeket robbanószerként használnak, a Kjeldahl—Flamand—Prager-módszer segítségével 1—3%-nyira pontos eredményt adott.

*Bradstreet*⁷ úgy végzi a redukciót, hogy a feltáráshoz használt savhoz szalicilsavat és $Na_2S_2O_3$ -ot tesz.

*Šimek G. Břetislav*⁸ hidroszulfidot használt a Kjeldahl-meghatározás előtti redukcióra. Nitro-vegyületek közül trinitrifenolt és

¹ *Eckert*: Monatsch. Chemie 34, 1694 (1913).

² *Elek és Sobotka*: Journ. Amer. chem. Soc. 48, 501 (1926).

³ *Harte*: Ind. Enging. Chem. analyt. Edit. 7, 432 (1935).

⁴ *Friedrich*: Ztschr. physiol. Chem. 216, 68 (1933).

⁵ *Flamand és Prager*: Ber. 38, 559 (1905).

⁶ *Margosches és Kristen*: Chem. Zbl. 1923, N. 306. 902.

⁷ *R. B. Bradstreet*: Ind. Enging. Chem. analyt. Edit. 12, 688 (1940).

⁸ *Šimek G. Břetislav*: Chemicki Listy 25, 322. Chem. Zbl. 1932, I. 1932.

p-nitranilint redukált hidroszulfittal és utána meghatározta nitrogéntartalmukat Kjeldahl-módszerrel. Eredményei azonban eltértek a számított értéktől. Ennek okát abban látta, hogy sem kiindulási anyagai, sem hidroszulfít készítményei nem voltak tiszták. Meghatározásai ezek szerint bizonytalanoknak tekinthetők.

Egyéb redukáló módszerek is ismeretesek, melyeket előző közleményünkben⁹ már ismertettünk.

Előző közleményünkben leírtuk az azo-vegyületek nitrogéntartalmának meghatározását Kjeldahlózás előtti hidroszulfitos redukcióval. Ennek alapján észszerűnek látszott, hogy a nitro- és nitrózó-vegyületeket Kjeldahl-meghatározás előtt alkalmas módon hidroszulfittal lehet redukálni.

A kísérleteinkhez felhasznált vegyületeket két csoportba osztjuk: 1. vízben és lúgban oldható nitro- és nitrózó-vegyületek; 2. vízben és lúgban nem oldható nitro- és nitrózó-együletek.

Az 1. csoportba tartoznak: trinitrofenol, o-nitro-fenol, nitroszalicilsav, m-nitro-benzoésav, p-Cl-nitro-fenilarzinsav, p-oxi-nitro-fenilarzinsav, p-nitro-benzilcianid és nitrózó-fenol.

Első sorban azt állapítottuk meg, hogy az o-nitro-fenol, nitroszalicilsav, m-nitro-benzoésav, p-Cl-nitro-fenilarzinsav, p-oxi-nitro-fenilarzinsav és p-nitro-benzilcianid esetében közvetlen Kjeldahl-meghatározással megkaptuk a számítottához közel eső nitrogéntartalmat. Ez a tapasztalatunk nagyjából megegyezik *Margosches* és *Kristen*¹⁰ azon megállapításával, hogy a nitro-csoporthoz képest orto-állásban levő $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{CHO}$ csoportok megkönnyítik a Kjeldahl szerinti nitrogénmeghatározást; ugyanez áll a meta-helyzetben álló $-\text{NH}_2$, $-\text{NHOCCH}_3$ és $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ csoportokra. Ezen megállapítást kibővíthetjük azzal, hogy a meta-helyzetben levő $-\text{COOH}$ csoport és a $-\text{C}\equiv\text{N}$ csoport ugyanolyan hatással bír a nitrogénmeghatározásra, mint a fent említett csoportok (l. m-nitro-benzoésav és nitro-benzil cianid). A fenti vegyületeket hidro-szulfitos redukció után Kjeldahlózva, a kapott nitrogénszázalék megegyezett a redukció nélkül kapott értékkel, vagy egyes esetekben még jobban megközelítette a számított értéket.

Trinitro-fenol esetében a közvetlen Kjeldahl-meghatározás a számítottnál lényegesen alacsonyabb értéket adott, a redukció után végzett Kjeldahlózás ellenben megadta a számítottához közel eső nitrogéntartalmat.

A nitrózó-fenolnál a közvetlen Kjeldahl-meghatározással kapott nitrogéntartalom 0,5–0,6%-kal különbözött a számított értéktől, melyet hidroszulfitos redukció után végzett Kjeldahl-meghatározással jól meg lehetett közelíteni.

A redukciót minden esetben úgy végeztük, hogy a bemérést megfelelő mennyiségű vízben, vagy vízben és lúgban oldottuk vízfürdőn melegítve, majd 0,2–0,4 g hidroszulfítport szórtunk bele.

⁹ Csűrös Z., Kenczlerné Fodor E. és Gresits I.: Magyar Chemiai Folyóirat 47. 195. (1941).

¹⁰ Margosches és Kristen: Ber. 55, 1943 (1923); Chem. Zbl. 1923, III. 1460.

A redukció néhány pillanat alatt végbement, amit több-kevesebb színváltozás kísért. A reakciókeveréket lehűtve, 10—15 cm³ tömény kénsavat adtunk hozzá, kis lángon elpárologtattuk a vizet, majd K₂SO₄-ot és néhány mg Se-t adunk bele. (*Bradstreet*¹¹ szerint a Semennyiségnek 0,25 g alatt kell maradnia.) A roncsolás minden esetben rendkívül gyorsan, 5—30 perc alatt ment végbe.

A 2. csoportba tartoznak: nitrobenzol, dinitrobenzol, m-nitranilin, nitronaftalin és p-nitrózó-dimetilanilin. Ezek a vegyületek sem vízben, sem lúgban nem oldódnak, azért ezeket 1:1, vagy 2:1 arányú víz és aceton keverékében oldottuk fel, majd vízfürdőn melegítve 0,3—0,5 g hidroszulfítot adtunk a reakciókeverékhez. A redukciót itt is rendszerint színváltozás kísérte, mely rövid időn belül bekövetkezett. Az azo-vegyületek hasonló módon történő redukciójánál azt láttuk, hogy a redukcióra előnyös, ha állni hagyjuk, vagy hosszabb ideig melegítjük a reakciókeveréket. Így tehát minden esetben a hidroszulfít adagolás után kb. 1 órán át melegen állni hagytuk és azután adtuk hozzá a tömény kénsavat, majd kis lángon elpárologtattuk az oldószert. Megjegyzendő, hogy egyes esetekben a párolgást erős habzás kísérte, mely a láng nagyságának helyes szabályozásával lecsökkenthető.

Kipróbáltuk továbbá a redukciót híg savas közegben és pedig m-nitranilint redukáltunk 10%-os sósavas vizes közegben. Így is megkaptuk a kívánt nitrogéntartalmat.

Kísérleti eredményeinket az alábbi táblázatban foglaltuk össze.

A közölt eredményekből a következőket állapíthatjuk meg:

1. Egy nitro-csoportot tartalmazó fenolok, savak, oxisavak és cianidok esetében közvetlen Kjeldahl-meghatározással meg lehet kapni a közel számított nitrogéntartalmat. Ilyen esetekben a hidroszulfitos redukció nem változtatja meg az eredményt, ahol az a számítottakhoz közel áll, egyébként pontosabbá teszi.

2. Vízben vagy lúgban oldódó, a fentiektől eltérő nitro- és nitrózó-vegyületeket vizes, vagy vizes-lúgos közegben redukálunk hidroszulfittal, vízfürdőn melegítve (0,2—0,5 g hidroszulfít, 5—10 perces melegítés; trinitrofenol és nitrózó-fenol).

3. Ha a nitro- és nitrózó-vegyület sem vízben, sem lúgban nem oldódik, akkor a bemért anyagot 1:1, vagy 1:2 arányú víz és aceton keverékében (10—20 cm³ aceton és 10—20 cm³ víz) oldjuk fel és vízfürdőn melegítve redukáljuk hidroszulfittal. A redukció teljessé tételére szükséges, hogy a reakciókeveréket redukció után 1 órán át állni hagyjuk, vagy 1 órán át vízfürdőn melegítsük, visszafolyó hűtőre szerelve.

Redukció közben az oldat eredeti színe néha kivilágosodik (o-nitro-fenol, p-nitrózó-fenol, m-nitranilin, p-nitrózó-dimetilanilin), néha sötétebb lesz (trinitro-fenol, dinitro-benzol).

¹¹ R. B. Bradstreet: Ind. Enging. Chem. analyt. Edit. 12, 688 (1940).

Táblázat.

V e g y ü l e t	Redukciós közeg	Hidroszulfít g-ban	Talált N %	Számított N %
Trinitro-fenol	red. nélkül	—	{ 15.39 15.55	18.38
" "	víz	0,5	{ 18.25 18.22	"
o-nitro-fenol	red. nélkül	—	{ 10.14 9.94	10.07
" "	víz+1 mol NaOH	0,3	{ 9.83 10.16	"
nitro-szalícilsav	red. nélkül	—	{ 7.30 7.44	7.65
" "	víz+1 mol NaOH	0.2	{ 7.76 7.70	"
m-nitro-benzoésav	red. nélkül	—	{ 8.29 8.32	8.38
" "	víz	0.25	{ 8.26 8.36	"
p-Cl-nitro-fenilarzinsav	red. nélkül	—	{ 4.96 5.08	4.97
" " "	víz	0.25	{ 5.06 5.01	"
p-nitro-benzilcianid	red. nélkül	—	{ 17.26 17.02	17.28
" " "	víz	0.25	{ 17.03 17.16	"
p-nitrózó-fenol	red. nélkül	—	{ 10.65 10.72	11.36
" "	víz+1 mol NaOH	0.3	{ 11.16 11.23	"
nitro-benzol	red. nélkül	—	{ 8.31 8.39	11.36
" "	víz+aceton	0.3	{ 11.62 11.74	"
dinitro-benzol	red. nélkül	—	{ 12.05 12.66	16.66
" "	víz+aceton	0.3	{ 16.32 16.43	"
m-nitranilin	red. nélkül	—	{ 18.83 18.93	20.27
" "	víz+aceton	0.5	{ 20.42 20.12	"
" "	víz+10 ⁰ /o-os HCl	0.3	{ 20.34 20.15	"
nitro-naftalin	red. nélkül	—	{ 7.70 7.51	8.09
" "	víz+aceton	0.3	{ 8.27 8.05	"
p-nitrózó-dimetil anilin	red. nélkül	—	{ 18.09 18.01	18.65
" " "	víz+aceton	0,3	{ 18.74 18.57	"
p-oxi-nitrofenil arzinsav	red. nélkül	—	{ 5.45 5.29	5.32
" " "	víz	0,3	{ 5.38 5.24	"

Kísérleti rész.

A redukciókat hydralbyt nevű hidroszulfít készítménnyel végeztük.

Kísérletek trinitrofenollal.

A kísérletekhez 122 C° olvadáspontú trinitrofenolt használtunk. Irodalmi o. p.: 122,5 C°.¹²

1. Nitrogén meghatározás *eredeti Kjeldahl* módszerrel.

I. 0,0900 g: 9,88 cm³ n/10 kénsav = 15,39 ‰ N₂

II. 0,0982 g: 10,91 cm³ n/10 „ = 15,55 ‰ N₂

Számított érték: (C₆H₃O₇N₃ = 229,05) = 18,38 ‰ N₂

2. Nitrogén meghatározás előzetes hidroszulfitos redukcióval *vizes közegben*.

A bemért anyagot 25 cm³ vízben oldottuk vízfürdőn melegítve, majd készítmény csőből 0,5 g hydralbitot szórtunk hozzá, mire a világossárga oldat sötét vörös lett. Utána még néhány percig melegítettük, közben finom kiválás volt észlelhető, ami valószínűleg triaminofenol. Lehűtés után 15 cm³ tömény kénsavat adtunk hozzá, majd kis lángon elforraltuk a vizet és kb. 5 g K₂SO₄-ot és 2-3 mg Se-t adtunk hozzá. A továbbiakban úgy jártunk el, mint az eredeti Kjeldahl meghatározásánál. Ronesolási idő: 30 perc.

I. 0,1060 g: 13,82 cm³ n/10 kénsav = 18,25 ‰ N₂

II. 0,1028 g: 13,38 cm³ n/10 „ = 18,22 ‰ N₂

Kísérletek o-nitro-fenollal.

A kísérletekhez használt o-nitro-fenol olvadáspontja 45 C°. Irodalmi o. p.: 45 C°.¹³

1. Nitrogén meghatározás *eredeti Kjeldahl* módszerrel.

I. 0,1012 g: 7,35 cm³ n/10 kénsav = 10,14 ‰ N₂

II. 0,1008 g: 7,16 cm³ n/10 „ = 9,94 ‰ N₂

Számított érték: (C₆H₅NO₃ = 139,05) = 10,07 ‰ N₂

2. Nitrogén meghatározás előzetes hidroszulfitos redukcióval *vizes és lúgos közegben*.

A bemért anyagot 7,2 cm³ n/10 NaOH-ban (1 mol) és 10 cm³ vízben oldottuk fel vízfürdőn melegítve és 0,25 g hidroszulfittal redukáltuk. Ronesolás ideje: 15 perc.

I. 0,0998 g: 7,01 cm³ n/10 kénsav = 9,83 ‰ N₂

II. 0,1000 g: 7,26 cm³ n/10 „ = 10,16 ‰ N₂

Kísérletek 1,2,5-nitro-szalicilsavval.

A kísérletekhez használt 1,2,5-nitro-szalicilsav olvadáspontja 228 C°. Irodalmi o. p.: 228 C°.¹⁴

¹² E. Schmidt: Ausführliches Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie 2. kötet 6. kiad. (1923) 1146. old.

¹³ L. Gattermann: Die Praxis d. org. Chem. 26. kiad. 246. oldal.

¹⁴ E. Schmidt: Loc. cit. 1244. old.

1. Nitrogén meghatározás *eredeti Kjeldahl* módszerrel.I. 0,0966 g: 5,04 cm³ n/10 kénsav = 7,30 % N₂II. 0,0984 g: 5,24 cm³ n/10 „ = 7,44 % N₂Számított érték: (C₆H₅O₅N = 183,05) = 7,65 % N₂2. Nitrogén meghatározás előzetes hidroszulfitos redukcióval *vizes-lúgos* közegben.A bemért anyagot 5 cm³ n/10 NaOH-ban (1 mol) és 15 cm³ vízben oldottuk vízfürdőn melegítve és 0,4 g hidroszulfittal redukáltuk. Roncsolás ideje: 20 perc.I. 0,1078 g: 5,98 cm³ n/10 kénsav = 7,76 % N₂II. 0,0996 g: 5,48 cm³ n/10 „ = 7,70 % N₂**Kísérletek m-nitro-benzoésavval.**A kísérletekhez használt m-nitro-benzoésav olvadáspontja 141 C°. Irodalmi o. p.: 141 C°.¹⁵1. Nitrogén meghatározás *eredeti Kjeldahl* módszerrel.I. 0,0998 g: 5,91 cm³ n/10 kénsav = 8,29 % N₂II. 0,0996 g: 5,92 cm³ n/10 „ = 8,32 % N₂Számított érték: (C₇H₅O₄N = 167,05) = 8,38 % N₂2. Nitrogén meghatározás előzetes hidroszulfitos redukcióval *vizes közegben*.A bemért anyagot 15 cm³ vízben oldottuk, vízfürdőn melegítve és 0,25 g hydralbittal redukáltuk. Roncsolás ideje: 15 perc.I. 0,0980 g: 5,77 cm³ n/10 kénsav = 8,24 % N₂II. 0,0996 g: 5,88 cm³ n/10 „ = 8,36 % N₂**Kísérletek p-Cl-nitro-fenil-arzinsavval.**1. Nitrogén meghatározás *eredeti Kjeldahl* módszerrel.I. 0,1850 g: 6,57 cm³ n/10 kénsav = 4,96 % N₂II. 0,2064 g: 7,48 cm³ n/10 „ = 5,08 % N₂Számított érték: (C₆H₅O₅N.ClAs = 281,41) = 4,97 % N₂2. Nitrogén meghatározás előzetes hidroszulfitos redukcióval *vizes közegben*.A bemért anyagot 20 cm³ vízben oldottuk, vízfürdőn melegítve és 0,25 g hydralbittal redukáltuk. Roncsolási ideje: 15 perc.I. 0,2011 g: 7,28 cm³ n/10 kénsav = 5,06 % N₂II. 0,1984 g: 7,10 cm³ n/10 „ = 5,01 % N₂**Kísérletek p-nitro-benzilcianiddal.**A kísérletekhez használt p-nitro-benzilcianid olvadáspontja 84 C°. Irodalmi o. p.: 84 C°.¹⁶1. Nitrogén meghatározás *eredeti Kjeldahl* módszerrel.I. 0,0963 g: 11,88 cm³ n/10 kénsav = 17,26 % N₂II. 0,1004 g: 12,21 cm³ n/10 „ = 17,02 % N₂Számított érték: (C₈H₆N₂O₂ = 162,07) = 17,28 % N₂¹⁵ E. Schmidt: loc. cit. 1219. old.¹⁶ Beilstein: Handbuch d. org. Chem. 4. kiad. (1926) 9. kötet 445. old.

2. Nitrogén meghatározás előzetes hidroszulfitos redukcióval *vizes közegben*.

A bemért anyagot 20 cm³ vízben oldottuk, vízfürdőn melegítve és 0,25 g hydralbittal redukáltuk. Ronesolás ideje: 20 perc.

I. 0,1025 g: 12,47 cm³ n/10 kénsav = 17,03 % N₂

II. 0,1006 g: 12,33 cm³ n/10 „ = 17,16 % N₂

Kísérletek p-nitrózó-fenollal.

A kísérletekhez használt p-nitrózó-fenol olvadáspontja 128 C°. Irodalmi o. p.: 120-130 C°.¹⁷

1. Nitrogén meghatározás *eredeti Kjeldahl* módszerrel.

I. 0,1106 g: 8,41 cm³ n/10 kénsav = 10,65 % N₂

II. 0,0998 g: 7,63 cm³ n/10 „ = 10,721 % N₂

Számított érték: (C₆H₅N O₂ = 123,05) = 11,36 % N₂

2. Nitrogén meghatározás előzetes hidroszulfitos redukcióval *vizes-lúgos közegben*.

A bemért anyagot 20 cm³ vízben és 7,5 cm³ n/10 NaOH-ban (1 mol) oldottuk, vízfürdőn melegítve és 0,4 g hydralbittal redukáltuk.

I. 0,0984 g: 7,85 cm³ n/10 kénsav = 11,16 % N₂

II. 0,1006 g: 8,07 cm³ n/10 „ = 11,23 % N₂

Kísérletek nitro-benzollal.

A kísérletekhez Schuchardt-féle puriss. nitro-benzolt használtunk.

1. Nitrogén meghatározás *eredeti Kjeldahl* módszerrel.

I. 0,0748 g: 4,44 cm³ n/10 kénsav = 8,31 % N₂

II. 0,1684 g: 10,09 cm³ n/10 „ = 8,39 % N₂

Számított érték: (C₆H₅N O₂ = 123,05) = 11,36 % N₂

2. Nitrogén meghatározás előzetes hidroszulfitos redukcióval, *acetons-vizes közegben*.

A bemért anyagot 10 cm³ acetonban és 10 cm³ vízben oldottuk, vízfürdőn melegítve és 0,3 g hydralbittal redukáltuk. 1 órai állás után 20 cm³ tömény kénsavat adtunk hozzá, kis lángon elforraltuk az oldószert, majd a szokásos módon folytattuk a Kjeldahl meghatározást. Ronesolási idő 3 óra.

I. 0,1784 g: 14,81 cm³ n/10 kénsav = 11,62 % N₂

II. 0,1634 g: 13,71 cm³ n/10 „ = 11,74 % N₂

A számítottnál nagyobb érték a készítmény dinitrobenzol szennyezésének magyarázható.

Kísérletek dinitrobenzollal.

A kísérletekhez használt dinitrobenzol olvadáspontja 90 C°. Irodalmi o. p.: 90 C°.¹⁸

1. Nitrogén meghatározás *eredeti Kjeldahl* módszerrel.

I. 0,0920 g: 7,92 cm³ n/10 kénsav = 12,05 % N₂

II. 0,1035 g: 9,36 cm³ n/10 „ = 12,66 % N₂

Számított érték: (C₆H₄N₂O₄ = 168,05) = 16,66 % N₂

¹⁷ L. Gattermann: loc. cit. 314. old.

¹⁸ L. Gattermann: loc. cit. 168. old.

2. Nitrogén meghatározás előzetes hidroszulfitos redukcióval *acetonos-vizes* közegben.

A bemért anyagot 10 cm³ víz és 10 cm³ acetonban oldottuk és 0,3 g hydralbittal redukáltuk. Roncsolási idő: 4 óra.

I. 0,0968 g: 11,29 cm³ n/10 kénsav = 16,32 % N₂

II. 0,1006 g: 11,81 cm³ n/10 „ = 16,43 % N₂

Kísérletek m-nitranilinnel.

A kísérletekhez használt m-nitranilin olvadáspontja 114 C°. Irodalmi o. p.: 114 C°.¹⁹

1. Nitrogén meghatározás *eredeti Kjeldahl* módszerrel.

I. 0,1054 g: 14,18 cm³ n/10 kénsav = 18,83 % N₂

II. 0,0954 g: 12,91 cm³ n/10 „ = 18,93 % N₂

Számított érték: (C₆H₆N₂O₂ = 138,06 = 20,27 % N₂

2. Nitrogén meghatározás előzetes hidroszulfitos redukcióval, *acetonos-vizes* közegben.

A bemért anyagot 20 cm³ víz és 10 cm³ acetonban oldottuk és vízfürdőn melegítve 0,5 g hydralbittal redukáltuk. Roncsolási idő: 1 óra.

I. 0,0968 g: 14,12 cm³ n/10 kénsav = 20,42 % N₂

II. 0,1015 g: 14,59 cm³ n/10 „ = 20,12 % N₂

3. Nitrogén meghatározás előzetes hidroszulfitos redukcióval, *savas-vizes* közegben.

A bemérést 5 cm³ 10 %-os sósavban és 10 cm³ vízben oldottuk, vízfürdőn melegítve és 0,4 g hydralbittal redukáltuk. Roncsolási idő 3 óra.

I. 0,0987 g: 14,34 cm³ n/10 kénsav = 20,34 % N₂

II. 0,1000 g: 14,40 cm³ n/10 „ = 20,16 % N₂

Kísérletek nitro-naftalinnal.

A kísérletekhez α-nitronaftalint használtunk, olvadáspontja 61 C°. Irodalmi o. p.: 61 C°.²⁰

1. Nitrogén meghatározás *eredeti Kjeldahl* módszerrel.

I. 0,1323 g: 7,28 cm³ n/10 kénsav = 7,70 % N₂

II. 0,1030 g: 5,53 cm³ n/10 „ = 7,51 % N₂

Számított érték: (C₁₀H₇NO₂ = 173,06) = 8,09 % N₂

2. Nitrogén meghatározás előzetes hidroszulfitos redukcióval, *acetonos-vizes* közegben.

A bemért anyagot 10 cm³ aceton és 15 cm³ vízben oldottuk és vízfürdőn melegítve 0,3 g hydralbittal redukáltuk. Roncsolási idő: 3 óra.

I. 0,1151 g: 6,80 cm³ n/10 kénsav = 8,27 % N₂

II. 0,1090 g: 6,27 cm³ n/10 „ = 8,05 % N₂

¹⁹ L. Gattermann: loc. cit. 176. old.

²⁰ E. Schmidt: loc. cit. 1317. old.

Kísérletek p-nitrózó-dimetilanilinnel.

A kísérletekhez használt p-nitrózó-dimetilanilin olvadáspontja 85 C°. Irodalmi o. p.: 85 C°. ²¹

1. Nitrogén meghatározás *eredeti Kjeldahl* módszerrel.

I. 0,0984 g: 12,71 cm³ n/10 kénsav = 18,09 % N₂

II. 0,1057 g: 13,60 cm³ n/10 „ = 18,01 % N₂

Számított érték: (C₈H₁₀N₂O = 150,10) = 18,65 % N₂

2. Nitrogén meghatározás előzetes hidroszulfitos redukcióval, *acetonos-vizes közegben*.

A bemért anyagot 10 cm³ acetonban és 15 cm³ vízben oldottuk és vízfürdőn melegítve 0,3 g hydralbittal redukáltuk. Roncsolási idő: 2 óra.

I. 0,0998 g: 13,36 cm³ n/10 kénsav = 18,74 % N₂

II. 0,1018 g: 13,35 cm³ n/10 „ = 18,57 % N₂

Kísérletek-p-oxi-nitro-fenilarzinsavval.

1. Nitrogén meghatározás *eredeti Kjeldahl* módszerrel.

I. 0,1986 g: 7,73 cm³ n/10 kénsav = 5,45 % N₂

II. 0,1952 g: 7,38 cm³ n/10 „ = 5,29 % N₂

Számított érték: (C₆H₆O₉NA₃ = 262,96) = 5,32 % N₂

2. Nitrogén meghatározás előzetes hidroszulfitos redukcióval *vizes közegben*.

A bemért anyagot 25 cm³ vízben oldottuk, vízfürdőn melegítve és 0,3 g hydralbittal redukáltuk. Roncsolás ideje: 1/2 óra.

I. 0,1894 g: 7,27 cm³ n/10 kénsav = 5,38 % N₂

II. 0,1936 g: 7,24 cm³ n/10 „ = 5,24 % N₂

A kísérleteket a Goldberger-alapítvány anyagi támogatásával végeztük, amiért e helyen mondunk köszönetet.

Stickstoffbestimmung in Nitro- und Nitroso-Verbindungen mit der Kjeldahl-Methode.

Margosches und *Kristen* (Ber. 55, 1943 (1923); Chem. Zbl. 1923, III. 1460) stellten fest, dass der Stickstoffgehalt vieler aromatischer Nitroverbindungen nach der Kjeldahl-Methode bestimmt werden kann, dass ferner die Substituenten —OH, OCH₃, —COOH, —CHO vorwiegend in o-Stellung und die Substituenten —NH₂, —NHCOCH₃, —N(CH₃)₂ in m-Stellung zur Nitrogruppe das Erzielen richtiger Werte begünstigen. Bei den meisten Nitro-, Dinitro- und Trinitroverbindungen, die als Sprengstoffe in Frage kommen, lieferte die Methode (Kjeldahl—Flamand—Prager) auf 1—3 % genaue Werte. (*Margosches u. Kristen*: Chem. Zbl. 1923, IV. 306, 902). Wir fanden, dass die Substituenten —Cl, —OH und CH₃, —CN in p-Stellung, sowie —COOH in m-Stellung (p-Cl-Nitrophenylarsinsäure, p-Oxynitrophenylarsinsäure, 1,2,5-Nitrosalicylsäure, p-Nitrobenzylcyanid, m-Nitrobenzoesäure) von gleicher Wirkung sind. Die Ergebnisse werden aber viel genauer und stimmen mit den berechneten Werten besser überein, wenn man die Verbindungen vorher mit Hydrosulfit reduziert.

Verbindungen, die die Nitro- oder Nitrosogruppen ohne diese Substituenten enthalten, gaben mit unseren Reduktions-Verfahren, das wir auf Azoverbindungen ausarbeiteten (Z. Csürös, E. Fodor, Kenczler u. I. Gresits: Magyar Chemiai Folyó-

²¹ E. Schmidt: loc. cit. 1114. old.

irat 47, 195 (1941)) gute N-Werte. Die in Wasser eventuell unter Zugabe von Natronlauge oder Salzsäure löslichen Verbindungen, lösten wir in 20–30 cm³ Wasser ohne oder mit Zugabe von 1–2 Mol. NaOH bzw. einigen cm³ 10 %-iger HCl und vollzogen die Reduktion, auf dem Wasserbade erwärmt, mit 0.2–0.5 g Hydrosulfit. Die in wässrigem Medium unlöslichen Verbindungen lösten wir in Aceton und Wasser (10–20 cm³ Aceton + 10–20 cm³ Wasser) und reduzierten ebenfalls auf dem Wasserbade, indem wir die Lösung 1 Stunde lang erwärmten, oder warm 1 Stunde lang stehen liessen. Dann gaben wir conc. Schwefelsäure hinzu, kochten das Wasser weg und nach Zugabe von krist. Kaliumsulfat und kleiner Mengen Se-Pulver als Katalysator arbeiteten wir mit der gewöhnlichen Kjeldahl-Methode weiter. Die Methode gab bei verschiedenen Nitro- und Nitrosoverbindungen (Trinitrophenol, p-Nitrosophenol, Nitrobenzol, Dinitrobenzol, m-Nitranilin, Nitronaphtalin), vorzügliche Resultate.

(Textilchemisches Institut der Technischen Hochschule Budapest).

Z. Csűrös und E. Fodor—Kenczler.

A dietilstilbösztrol izomér dipropionátjáról.*

Péteri Ervin-től.

Érk. 1941. XII. 2.

A dietilstilbösztrol dipropionátja (III) az irodalomban mint 105–106°-on olvadó termék szerepel. Mikor a dietilstilbösztrol-dipropionátot a szokásos módon előállítottam, a 106°-on olvadó termék anyalúgából egy új, eddig még nem ismertett dipropionátot (IV) különítettem el. Az új izomér dipropionát op.-ja 71–72°. Fel-tűnő módon mindkét dipropionát elszappanosítási terméke a 170°-on olvadó dietilstilbösztrol.

Mind az alacsonyabban, mind a magasabban olvadó dipropionátból visszanyert dietilstilbösztrolt újból észtereztem és mindkét esetben ismételten sikerült a kétféle dipropionátot egymás mellett megtalál-nom. Ez a megoszlás úgy látszik észterezés közben jön létre; ugyanis az elkülönített dipropionátok változatlanok maradtak, amikor azokat hosszabb ideig újból melegítettem propionsavanhidriddel és piridinnel.

A dietilstilbösztrolnál csak cisz-transz izoméria lehetséges. Tud-juk, hogy a 170°-on olvadó, élettanilag hatásos dietilstilbösztrol (I) transz vegyület.¹ A cisz izomér (II) mindeztidie ismeretlen. *Robinson* és *Dodds*² ψ -dietilstilbösztrolja *Wessely* és *Kerschbaum*³ szerint nem azonos a cisz-dietilstilbösztrollal, hanem a tansz izomér és 3,4-di-p-oxifenilhexén-(2) keveréke.

A 71–72°-on olvadó dietilstilbösztrol-dipropionát szerkezetének megvilágítására igen alkalmasnak mutatkozott a kétféle dipropionát viselkedésének tanulmányozása katalízises redukálásnál. A redukiót alkoholos közegben Pd-szén jelenlétében végeztem.

Tudjuk, hogy a dietilstilbösztrol redukálásánál két izomér 3,4-di-p-oxifenilhexán nyerhető. A 128°-on olvadó racem vegyületet (V) az ismert transz-dietilstilbösztrol redukálásánál nyerjük.⁴ Elmélet

* A Chinoin gyógyszer és vegyészeti gyár kísérleti laboratóriumából.

¹ *Wessely, Naturwiss.* 1940, 28, 780.

² *Proc. Roy. Soc. London* 1940, B 127, 140.

³ *Monatsshefte* 1940, 73, 127,

⁴ *Wessely* loc. cit.

szerint az élettanilag hatásos, 186°-on olvadó mezo vegyületet (VI) az ismeretlen cisz-dietilstilbösztrol redukálásánál kellene nyernünk. Ennek látszólag ellentmond a 127.536 sz. Magy. Szab., mely szerint, ha a transz-dietilstilbösztrol észtereit redukáljuk, úgy a mezo 3,4-di-p-oxifenilhexán megfelelő észtereit nyerjük; a szabadalmi leírás azonban nem említi meg, hogy az ily módon nyert mezo izomér csak melléktermék és mennyisége elenyésző az ugyanakkor képződött racem izomér mennyiségéhez viszonyítva.

A 105—106°-on olvadó dietilstilbösztrol-dipropionát redukálásánál olajos reakcióterméket kaptam, melynek elszappanosításánál a 128°-on olvadó racem 3,4-di-p-oxifenilhexánt nyertem jó termeléssel.

A 71—72°-on olvadó dietilstilbösztrol-dipropionátot azonos körülmények között redukálva, 124—26°-on olvadó reakcióterméket nyertem úgyszólván elméleti termeléssel. Ez az anyag a mezo 3,4-di-p-oxifenilhexán ugyancsak 124—26°-on olvadó dipropionátjával keverve op. csökkenést nem eredményezett. A redukált dipropionát elszappanosításánál a 186°-on olvadó mezo 3,4-di-p-oxifenilhexánt nyertem jó termeléssel.

A fenti kísérletek alapján tehát feltételezhető, hogy a 71—72°-on olvadó dietilstilbösztrol-dipropionát az eddig ismeretlen cisz-dietilstilbösztrol származéka.

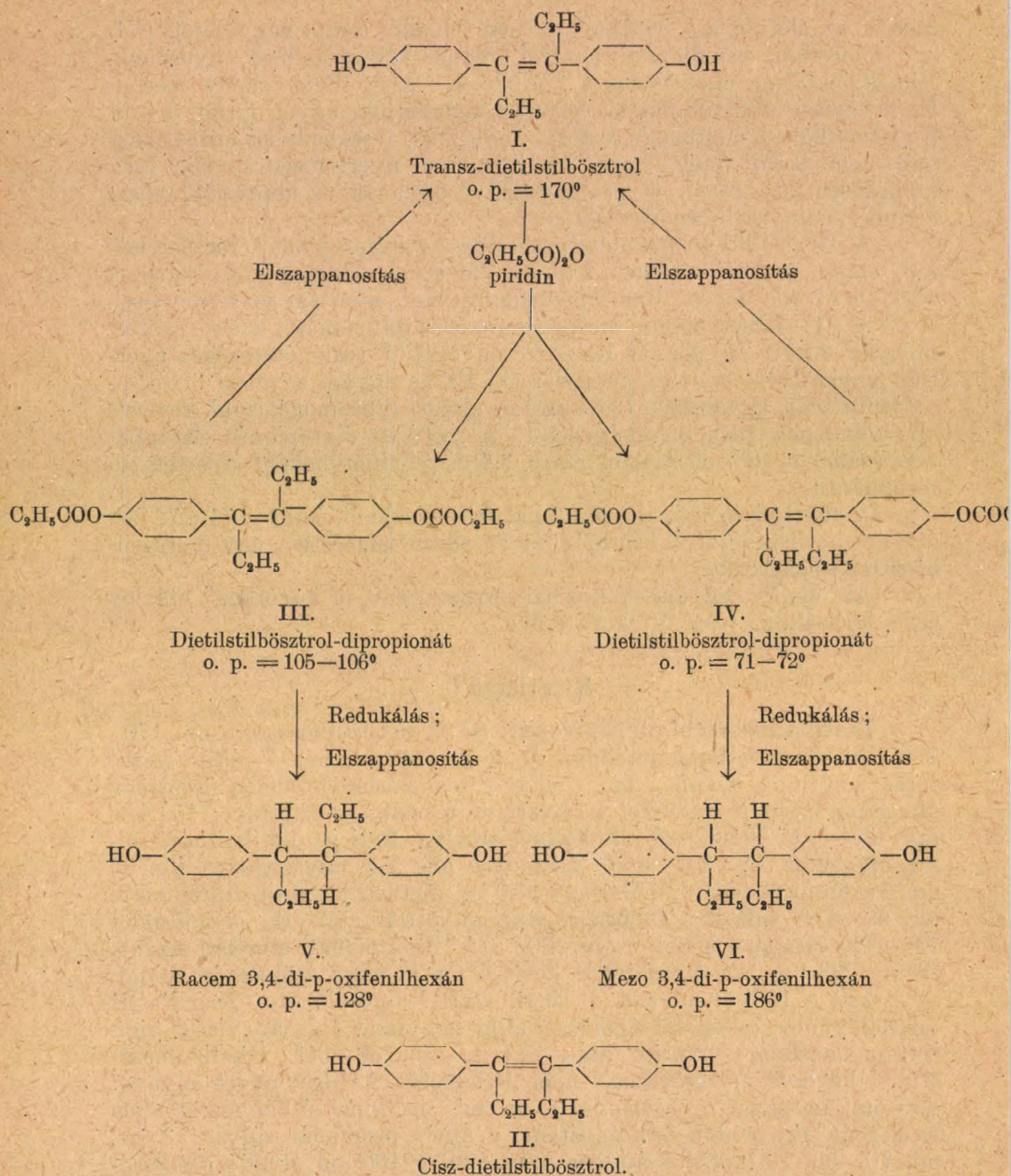
Az egyes vegyületek közötti összefüggést a következő oldalon levő összeállítás teszi áttekinthetővé.

Kísérletek:

Dietilstilbösztrol-dipropionát. 80 g dietilstilbösztrolt, op. 170°, 700 cm³ propionsavanhidriddel és 5 cm³ piridinnel 7 óra hosszat forró vízfürdőn melegítettem, majd a reakcióelegyet vízbe öntöttem. Másnap a nyers propionátot leszívtam, mostam, szárítottam: 109.4 g, op. 65—101°. 220 cm³ alkoholból átoldva 92.8 g dietilstilbösztrol-dipropionátot, op. 105—106° állítottam elő. Az anyalúgokat kb. 30 cm³-re besűríttem. Lehűléskor 11.2 g dietilstilbösztrol-dipropionát, op. 69—71° vált ki. Többszöri átkristályosítás után az olvadáspont 71—72°. Szappanosítási szám: 303. (A dipropionát elméleti szapp. száma 293.) A két dipropionát keverék op.-ja nagy csökkenést mutat.

120 g 106°-on olvadó dietilstilbösztrol-dipropionátot 28 g NaOH metilalkoholos oldatával éjjelen át állni hagytam. Másnap vízzel hígítottam, mostam és szárítottam: 82.6 g, op. 168—69°. Dietilstilbösztrollal keverve op. csökkenés nem észlelhető. Az így nyert anyagot 800 cm³ propionsavanhidriddel és 5 cm³ piridinnel újból észtereztem és a fent leírt módon feldolgoztam; a nyers propionát súlya 113.6 g, op. 70—99°. Alkoholos átoldás után 82.8 g 106°-on olvadó dietilstilbösztrol-dipropionátot termeltem; az anyalúgból 24.3 g anyag, op. 64—68° vált ki; alkoholos átkristályosítás után 20.5 g 70—72°-on olvadó dietilstilbösztrol-dipropionátot állítottam elő.

2 g 71—72°-on olvadó dietilstilbösztrol-dipropionátot 3 g NaOH metilalkoholos oldatával éjjelen át állni hagytam. Vízzel hígítottam, megsavanyítottam, leszívtam, mostam és szárítottam: 1.30 g, op. 169—70°. Dietilstilbösztrollal keverve az op. nem csökken.



5 g 71–72°-on olvadó dietilstilbösztrol-dipropionátot 100 cm³ abszolút alkoholban oldottam és néhány csepp erősen hígított nátrium-etilát oldatot adtam hozzá. Másnap az oldat semleges. Szárazra pároltam, a maradékot benzolban oldottam, forrón szűrtem, a lehűlés után kivált kristályokat leszívtam és benzollal fedtem : 1.59 g, op. 168–69°.

Dietilstilbösztrollal keverve az op. nem csökken. Az így kapott anyagból szintén dipropionátot készítettem és 1·3 g 106°-on olvadó dipropionát mellett 0·35 g 71—72°-on olvadó dipropionátot kaptam.

A 106°-on olvadó dietilstilbösztrol-dipropionát redukálása. 7·6 g (0·02 Mol) 106°-on olvadó dietilstilbösztrol-dipropionátot 140 cm³ alkoholban oldottam és 1 g Pd-szén jelenlétében redukáltam (510 cm³ hidrogén fogy 25°-nál). A leszűrt oldatot szárazra pároltam. A visszamaradó olaj nem kristályosodik. 10 g NaOH metilalkoholos oldatával elszappanosítottam, vízzel hígítottam és megsavanyítottam. A reakciótermék olajosan válik ki; állásnál kristályosodik: 4·90 g, op. 106—16°; benzolból átkristályosítva 3·50 g anyag, op. 124—26°. Racem 3,4-dip-oxifenilhexánnal keverve az op. nem csökken.

A 71—72°-on olvadó dietilstilbösztrol-dipropionát redukálása. 7·6 g (0·02 Mol) 71—72°-on olvadó dietilstilbösztrol-dipropionátot 140 cm³ alkoholban 1 g Pd-szén jelenlétében redukáltam (500 cm³ hidrogén fogy 25°-nál). A reakció vége felé a reakciótermék kikristályosodik, ezért a katalizátort forró alkohollal kell kioldani. Az alkohol lepárlása után 7·37 g kristályos maradékot, op. 105—110° nyertem. Egyszeri átkristályosítás alkoholból 124—26°-os op.-t eredményez. Ez az anyag a mezo 3,4-di-p-oxifenilhexán (VI) dipropionátjával, (op. 126°) keverve nem ad op. csökkenést. Az így nyert dipropionátból 1 g-ot 1 g NaOH metilalkoholos oldatával elszappanosítottam. Vízzel hígítottam, sósavval kicsaptam, szűrtem, mostam, szárítottam. A nyers termék súlya 0·67 g, op. 178—82°; mezo 3,4-di-p-oxifenilhexánnal, (op. 186°) keverve az op. nem csökken.

Über ein isomeres Dipropionat des Diäthylstilboestrols.

Es wurde das Diaethylstilboestrol-dipropionat hergestellt und gefunden, dass neben der in der Literatur beschriebenen Substanz vom Schmp. 105—106 (III) eine zweite Substanz (IV) Schmp. 71—72° isoliert werden kann. Es zeigte sich, dass (IV) ebenfalls ein Dipropionat des Diaethylstilboestrols darstellt. Beim vorsichtigen Verseifen beider Propionate wurde ein und dasselbe Phenol (I) erhalten. Wurde das so regenerierte Material wiederum verestert, so konnte die Bildung von (III) und (IV) nebeneinander erneut festgestellt werden. Durch weitere Behandlung von (III) oder (IV) mit Propionsäureanhydrid und Pyridin konnten die beiden nicht ineinander umgelagert werden.

Bei der katalytischen Reduktion mit Pd-Kohle in Alkohol wurde aus (III) das ölige Dipropionat des racemoiden 3,4-di-p-oxyphenylhexans (V) erhalten; dies wurde zu (V) in guter Ausbeute verseift. Unter identischen Umständen ergab (IV) das Dipropionat des mesoiden 3,4-Di-p-oxyphenylhexans (VI) Schmp. 126° in quantitativer Ausbeute. Es kann daher angenommen werden, dass (IV) das Dipropionat des cis-Diaethylstilboestrols (II) darstellt. Die Tatsache, dass (IV) bei der Verseifung ausschliesslich (I) lieferte, dürfte dann durch eine ausserordentliche Labilität von (II) erklärt werden.

E. Péteri.

Az üvegelektrod viselkedése és elmélete.

Vincze János-tól.

Érk. 1941. XII. 10.

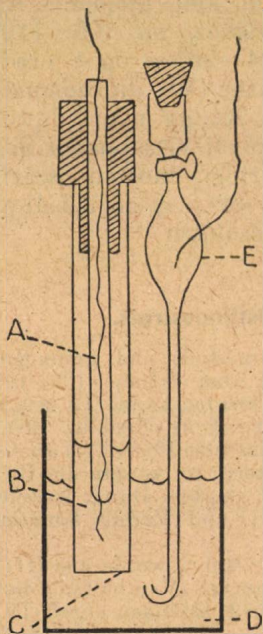
1. Az üvegelektrod potenciálja, mint az oldatösszetétel és üvegszerkezet függvénye.

Az üveg felületén végbemenő változásnak és az üveg felületén kialakuló elektromos kettősrétegnek problémája az utolsó években nagy jelentőségre tett szert mind elméleti, mind gyakorlati szempontból. Különösen kedvezett ennek az a tény, hogy a vizsgálatok legjobb segéd-eszköze, az üvegelektrod az iparban is, mint sok esetben kitűnően használható p_H -mérőeszköz szerepel. Noha az utolsó két évtizedben nagyszámú közlemény foglalkozott az üvegelektroddal, annak elméleti és gyakorlati jelentőségével, a jelenségekre vonatkozó kielégítő elméletek (Dole, Nikolski) csak az legutóbbi időben láttak napvilágot és részleteiben a probléma még ma sem tekinthető teljesen megoldottnak.

Az üvegelektrodot 1906-ban Cremer¹ fedezte fel. Ő tapasztalta, hogy ha üvegcső végére megfelelő módon vékony üvegmembránt ragasztunk (esetleg a membránt cső végére fűjt vékony üveggömb szolgáltatja), a membrán fölé a csőbe meghatározott töménységű oldatot bocsátunk be, azután az egész „üvegelektrodot” másik oldatba mártjuk, akkor a két oldatban elhelyezett összehasonlító elektrodok révén jól meghatározott elektromos erőt mérhetünk. Ez az első közelítésben csak az oldatok p_H -jének függvénye. (1. ábra.)

Későbbi vizsgálatok² azt mutatták, hogy az üvegelektrod potenciálját az alkáli- és kisebb mértékben az alkáliföldfém-ionok is befolyásolják. Dole és Mc. Innes³ megállapították azt a legkedvezőbb üvegösszetételt (Dole-féle üveg, DL-üveg, Corning Glass 015, jenai 4073^{III}, 72% SiO_2 , 22% Na_2O , 6% CaO mol %), mellyel a mérések a legkönnyebben végrehajthatók. Az ilyen üvegből készült üvegelektroddal összeállított elem nem, vagy csak legfeljebb igen kicsiny aszimmetriapotenciált mutat, vagyis a cella EME-je zérus, ha a vonatkozási elektrodok ugyanazok és a membránon belül és kívül ugyanaz az oldat van.

Dole,⁴ miután megtalálták ezt a legkedvezőbb üveget, kiterjedt



1. ábra.

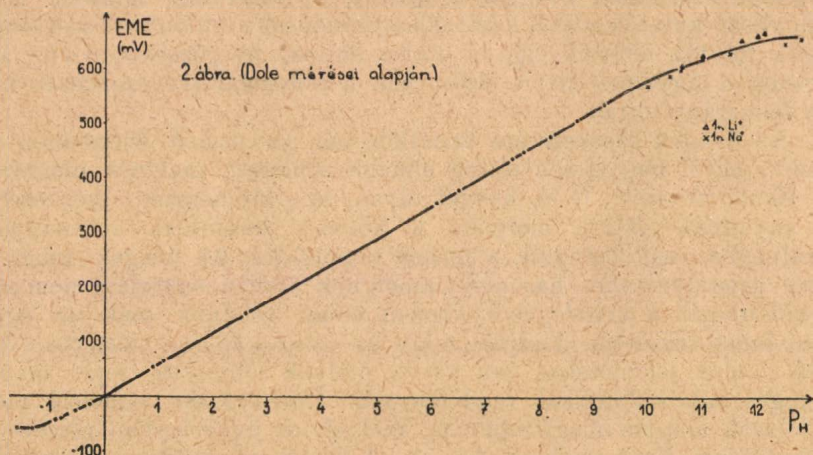
¹ M. Cremer, Z. Biologie 47, 562 (1906).

² a) K. Horovitz, Z. Phys. 15, 369 (1923); Z. Phys. Ch. 115, 424 (1925). — b) H. Schiller, Ann. Phys. 74, 105 (1924). — c) W. S. Hughes, J. Chem. Soc. 491 (1928).

³ M. Dole and D. A. Mc. Innes, J. Am. Chem. Soc. 52, 29 (1930).

⁴ a) M. Dole, J. Am. Chem. Soc. 53, 4260 (1931). — b) M. Dole, J. Am. Chem. Soc. 54, 3095 (1932). — c) M. Dole and B. Z. Wiener, Trans. Elektrochem. Soc. 72, 107 (1937). — d) M. Dole and J. L. Gabbard, Trans. Elektrochem. Soc. 72, 129 (1937). — e) M. Dole, R. M. Roberts and Ch. L. Holley, J. Am. Chem. Soc. 63, 725 (1941).

vizsgálatokat végzett az üvegelektrod potenciáljának alakulására vonatkozólag. A legkülönbözőbb oldatösszetételek mellett végigvizsgálta az egész p_H tartományt. Azt tapasztalta, hogy $p_H=1$ és 9 között kizárólag a H -ionoknak van potenciálmegszabó szerepük és ezen a tartományon belül a Dole-féle üvegből készült üvegelektrod, mint kitűnő p_H mérő eszköz szerepelhet.⁵ Erősen lúgos p_H tartományban ($p_H > 9$) már az alkáli- és alkáliföldfém-ionokat is jelentősen befolyásolták a potenciált. Itt az EME p_H függvény lefelé görbül (2. ábra). Az üvegelektrod potenciáljának ezt az eltérését az eszményi függvénynek megfelelő értéktől az üvegelektrod lúgos hibájának nevezzük. Ennek értéke nő a p_H -val, azonos p_H -nál a lúgos hibát előidéző ion koncentrációjával és a hőmérséklettel, de a Dole-féle üvegből készült elektrod potenciálja ebben a p_H tartományban sem mutat megfordítható, alkáliion-függvényt. Dole azt is megállapította, hogy míg a



Li- és Na-ionok jól meghatározott lúgos hiba-értékeket adnak, addig a K- és Ba-ion által megszabott lúgos hiba értéke azonos p_H -nál az előbbieknél kisebb és általában kevésbé meghatározott. Az anion viszont a lúgos hiba nagyságára egyáltalán nincs hatással (kivételet képez különleges körülmények között a F' -ion), mint azt különösen Dole és munkatársainak legújabb vizsgálatai bizonyították.

A lúgos hibával kapcsolatos vizsgálatokat Szokolof és Passynsky⁶ kiterjesztették különböző szilikátüvegekből készült elektródra. Egyszerű alkáli-kalciumszilikátüvegeket vizsgáltak, nagyjából a Dole-féle üveggel egyező összetételben, csak az alkáli ionokat változtatták. Azt észlelték, hogy Li-üvegnél a Li-ion és kevésbé a Na-ion befolyásolta a potenciált, K, Rb és Cs nem; Na-üvegnél Dole eredményeit megismételték kibővítvé azzal, hogy nemcsak a K-ion ad kisebb és nem jól meghatározott lúgos hibát, hanem a Rb és Cs-ion is; K-üveg

⁵ Az üvegelektrod gyakorlati alkalmazására vonatkozólag 1. pl. K. Schwabe, Z. f. Elektrochemie 41, 681 (1935). — L. Kratz, Z. f. Elektrochemie 46, 253 (1940). — L. Kratz, Technikai Kurir 11, 10 (1938), stb.

⁶ S. I. Szokolof u. A. H. Passynsky, Z. Phys. Chem. A. 160, 366 (1932).

esetén viszont már a K-ion is épp oly hatással volt a potenciálra, mint a Na- és Li-ionok, viszont a Rb- és Cs-ion itt sem okozott jelentős lúgos eltérést.⁷

A Dole-féle üvegelektród azonban nemcsak az erősen lúgos p_H tartományban mutatott eltérést az eszményi H-függvénytől, hanem erősen savanyú oldatokban is ($p_H > 1$). Ezt a jelenséget először Buchböck⁸, Mc. Innes és Belcher⁹ észlelték, később Dole^{4b} és c és mások végeztek e téren is kiterjedt vizsgálatokat. Az EME/ p_H függvény egyenese ezekben az oldatokban felfelé görbül, ellenkező értelemben, mint a lúgos hibánál. Ezt hívjuk az üvegelektród savi hibájának. Ugyanezt a hibát találta az üvegelektróddal sok tekintetben hasonló módon viselkedő kvarcelektrodon Lengyel és Mátrai.¹⁰

Dole, Szokolof és Passynsky üvegelektroódjai meghatározott szerkezetű üvegből készültek, de régebbi kutatók legnagyobb része ismeretlen szerkezetű üveggel dolgozott. Valószínűnek látszott, hogy a különböző kutatók adatai közti ellentmondások a különböző szerkezetű üvegek folytán állottak elő, az utolsó évtized üvegszerkezeti vizsgálatai pedig a figyelmet itt is elsősorban a potenciál üvegszerkezeti függése felé irányították.

Az üvegek szerkezetére vonatkozólag az utolsó évtizedben új, az eddigiektől lényegesen eltérő elmélet született, melynek megalapítója Zachariassen.¹¹ Ő az üveget olyan, kristályrácsszerű szerkezettel bíró anyagnak tekinti, melyben a kötések hasonlóak a megfelelő kristályéhoz, csak hiányzik a térbeli ismétlődés. Az üvegek tehát eltorzult kristályrácsokhoz hasonlóak, amelynek szabad energiája nem sokkal különbözik a kristályéból, viszont elemi cellának csak az egész rácsot lehet tekinteni. Tudjuk, hogy az üveges állapot bizonyos üvegeképző oxidok jelenlétéhez van kötve, melyek többnyire saját maguk is üveges módosulatokkal rendelkeznek. Zachariassen elméleti megfontolások alapján megállapította, melyek az üvegrácsban résztvenni képes oxidok. Ezek azok az AO_2 és A_2O_5 -típusú oxidok, melyekben az O-atomok a tetszőleges A-atom körül tetraederesen helyezkednek el és az A_2O_3 -típusúak, melyekben az A az O atom körül háromszögesen helyezkedik el. A tapasztalat ezeket a megfontolásokat teljesen igazolta. Ezek szerint a szilikátüveg szerkezetét úgy képzeljük el, hogy az üvegváz Si és O-atomokból áll rendezetlen tetraederes szerkezettel (minden Si körül tetraederesen négy O és minden O egyidejűleg két tetraederhez tartozik), tetraederek közt statisztikusan elszórt üregekben vannak viszont az alkáli-, földalkáli-, Pb-, stb. ionok.

⁷ A Li-üvegelektroddal Dole és Gabbard^{4d} nem kaptak Szokolof és Passynsky mérésével egyező eredményeket és így a Li-üvegelektród problémája egyelőre nincs lezárva. Viszont Dole és munkatársai legújabb közleményükben^{4e} hírt adnak egy A. Beckmannról származó, technikailag is használható üvegelektrodról, mely igen nagy p_H -nál (12–14) és 1. n. Na-ion koncentráció mellett is csak néhány mV lúgos hibát mutat. Az ismeretlen összetételű üveg — mint Dole is megjegyzi — minden valószínűség szerint Li-üveg.

⁸ G. Buchböck, Z. phys. Chem. A. 156, 232 (1939).

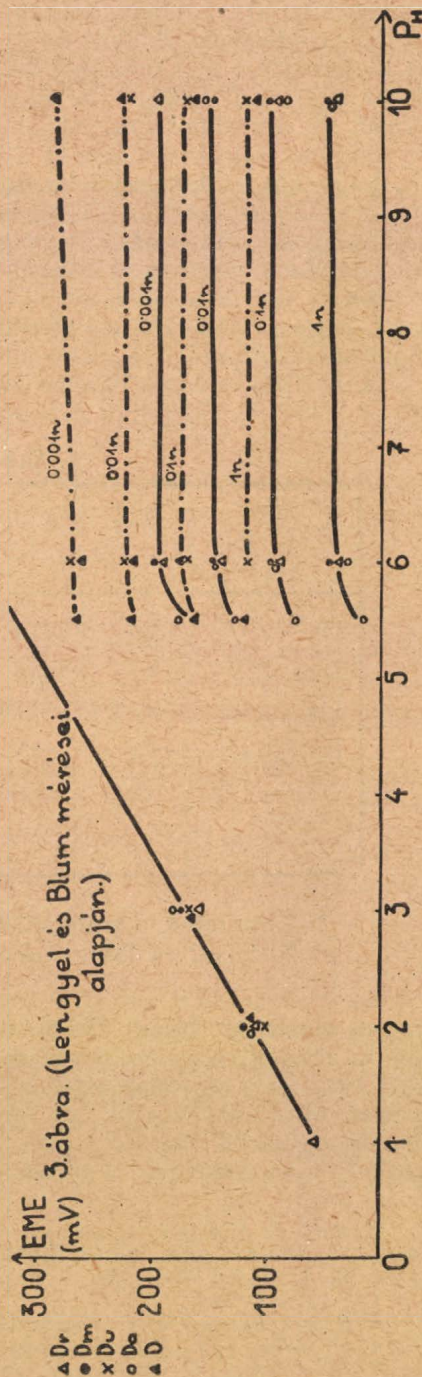
⁹ D. A. Mc. Innes and D. Belcher, J. Am. Chem. Soc. 53, 3315 (1931).

¹⁰ B. v. Lengyel u. T. Mátrai, Z. phys. 159, 393 (1932).

¹¹ W. H. Zachariassen, Phys. Rev. 39, 155 (1932). — J. Am. Chem. Soc. 54, 3841 (1932). — Glustech. Ber. 11, 120 (1933). — J. Chem. Phys. 3, 162 (1935).

Tehát, ha valamelyik alkáli iont másik alkáli ionnal cseréljük ki, nem változik meg lényegében az üveg szerkezete, csak ha az üvegképző oxidot viszünk be az üveg-vázba, pl. ha a SiO_2 -t B_2O_3 -al cseréljük ki. A Zachariasen-féle felfogást a legkülönbözőbb tapasztalati tényekkel igazolták, különösen az üveg szerkezetére vonatkozó röntgenográfiai és más spektroszkópiai vizsgálatokkal.¹²

A Zachariasen-féle meggondolásból kiindulva *Lengyel* és *Blum*¹³ részletesen vizsgálták az üvegelektódpotenciál függését az üveg szerkezetétől. Megállapították, hogy az üvegek az üvegelektódpotenciál szempontjából két típusba oszthatók. Az egyik, ú. n. D1-típusba tartoznak mindazok az üvegek, melyekben az üvegképzőoxid csak SiO_2 . A Na_2O teljes kicserélése K_2O -al, vagy részleges helyettesítése CaO -al — mint a Zachariasen-féle elmélet alapján várható volt — nem változtatja meg az üvegelektódpotenciál menetét, mely ugyanaz, mint a Dole-féle elektródé: lúgos hiba keletkezik $p_H > 9$ esetben, különben $p_H = 1-9$ tökéletes H-függvénye. A különbség legfeljebb az, hogy ezeken az üvegeken fellép kisebb-nagyobb asszimmetria-potenciál. Egészen másfajta viselkedést mutattak viszont azok az üvegek, melyekben SiO_2 jelentősebb részét (legalább 8–10 mol %) más üvegképző-oxiddal: B_2O_3 -al, vagy Al_2O_3 -al cserélték ki. Az ilyen üvegeket nevezték el D-típusú üvegeknek.



¹² Összefoglaló ismertetések: *W. Eitel*: „Physikalische Chemie der Silikate.“ 2. Auflage, 1941. S. 143–154. — *W. Nowacki*, Schweizer Archiv, 1938, 7. — *E. Schiebold*, Glastechn. Ber. 15, 231 (1937), stb.

¹³ *B. Lengyel* and *E. Blum*, Trans. Farad. Soc. 30, 461 (1934).

Ezeknél a lúgos hiba már $p_H = 4$ körül mutatkozott és $p_H = 6$ körül az üvegelektrod az alkáli ionnak megfelelő megfordítható elektrod gyanánt viselkedett. (3. ábra és 1. táblázat). A B_2O_3 és Al_2O_3 kölesőns kicserélődése a potenciálgörbét nem befolyásolta. Hasonló vizsgálatokat végzett *Nikolski*¹⁴ is, azonban a Dole-féle üvegen kívül csak egy bór és egy aluminium tartalmú üvegből készített üvegelektrodot tett vizsgálat tárgyává. Ezeknek a B, illetve Al-tartalma is csak akkora volt, hogy bár a D1-típustól lényeges eltérést mutattak az elektrodok, nem tartoztak kifejezetten a D-típusba, hanem többé-kevésbé átmeneti tulajdonságokat mutattak a két típus közt. Az üvegszerkezetben felépő változások szerepét az üvegelektrodpotenciál szempontjából tehát *Nikolski* is helyesen felismeri, de részletekben olyan következtetésekre jut (pl. hogy az Al és B-üveg viselkedése közt különbség van); melyek kifejezetten D-típusú üvegelektrodoknál nem állanak fenn.

A D-típusú üvegek viselkedését erősen savanyú oldatokban *Lengyel* és *Vincze*¹⁵ vizsgálták és ezeken savi hibát nem észleltek.

1. táblázat.

Üveg jele	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO
	Mol %				
Dr	58	14	—	14	14
Dm	72	14	—	14	—
Du	61.5	—	11	24	3
Da (59III)	75	11	3	11	—
D	van	van	van	5	van
				(súly %)	

2. Elméletek a potenciálalakulás magyarázatára. Nikolski és Dole ionkicserélődési elméletei.

Az üvegelektrod potenciáljára először *Haber* és *Klemensievicz*¹⁶ alkottak elméletet. *Haber* fázishatárpotenciállal magyarázza a jelenséget és felteszi, hogy az üvegfázisban meghatározott H-ionkoncentráció van, mely ugyanaz az üveg két határfelületén. A H-függvény így magyarázható, de azok az elméletek, amelyek az alkáli ionok potenciálmegszabó hatását ezen az alapon igyekeztek meghatározni^{2c, 17}, nem egyeztek a tapasztalattal. *Horovitz* és *Schiller*² ad-

¹⁴ a) *B. P. Nikolski*, Acta phys. chem. URSS. 7, 597 (1937). — b) *B. P. Nikolski*, Shurn. fis. chem. 10, 495 (1937). — c) *B. P. Nikolski* — *T. A. Tolmatschewa*, Sh. f. Ch. 10, 504 (1937). — d) *B. P. Nikolski* — *T. A. Tolmatschewa*, Sh. f. Ch. 10, 513 (1937).

¹⁵ *B. von Lengyel* u. *J. Vincze*, Glastechn. Ber. 19, 359 (1941).

¹⁶ *F. Haber* u. *Z. Klemensievicz*, Z. phys. Chem. 67, 385 (1909).

¹⁷ *Ph. Gross* u. *O. Halpern*, Z. phys. Chem. 118, 255 (1925), — *J. Chem. Physics* 2, 136 (1934).

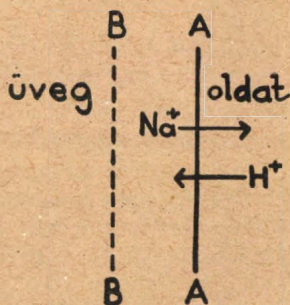
szorbeciós potenciállal, *Michaelis*¹⁸ és mások membránpotenciállal magyarázták az üvegelektrodpotenciál keletkezését, *Dole*¹⁹ pedig régebbi munkáiban az üvegmembrán és az oldat érintkezési felületén kialakuló diffúziós potenciálra vezeti vissza az üvegelektrod H-függvényét és a lúgos hibát. Mindezek a különböző felfogások ellentmondásmentes, tökéletes elméletté nem voltak kidolgozhatók. A lúgos hibát csak mesterkélt feltevésekkel okolták meg és a potenciál függése az üveg szerkezetétől (mind *Szokolof* és *Passinsky*, mind *Lengyel* és *Blum* kísérletei) magyarázat nélkül maradt.

Az üvegelektrodra átfogó és kielégítő elméleteket végül egymástól függetlenül *Nikolski*¹⁴ és *Dole*¹⁹ állítottak fel. Lényegében mindkét elmélet az üveg felületén kialakuló adszorbeciós „duzzadt réteg” (Quellschicht) keletkezéséből vezeti le a potenciál képződését: *Nikolski* termodinamikai, *Dole* pedig kvantummechanikai alapon.

Nikolski szerint, mikor az üvegmembrán az oldattal érintkezik, az üveg felületén ionkicsérélődés jön létre. Az üvegeképző oxidok üvegvázán belül létrejövő üregekben foglalnak helyet az alkáli, illetve alkáliföldfém-ionok, pl. a Na-ion. Az oldattal való érintkezéskor ezek a Na-ionok mennek az oldatba és helyükbe H- (vagy helyesebben H₃O)-ionok lépnek át az üvegfázisba. Termodinamikai egyensúly jön létre és ez szabja meg a potenciál alakulását. A BB-határfelület (4. ábra) az üveg megváltozott, duzzadt felületi réteg (AA és BB közt) egyensúlyban marad az oldattal. Az eredetileg üvegbe vitt ionok mérete viszont megszabja nagyjából az üvegvázán belüli üregek méretét. Így magyarázhatók *Szokolof* és *Passinsky* kísérletei (*Nikolski* és *Tolmatschewa* is további kísérleteket végeztek e téren), vagyis az, hogy az üvegben eredetileg helyet foglalt ionok helyébe főleg a kisebb, vagy közel azonos méretű ionok léphetnek: pl. Na-üvegnél a Li- és H₃O-ion, K-üvegnél már a K-ion is, stb. Tehát minden üvegnél elsősorban azok az ionok lehetnek potenciálmegszabók, melyek méretüknél fogva a felületi rétegbe beleilleszkedhetnek.²⁰

Nikolski feltevéseit a felületi rétegek termodinamikája alapján kvantitatív elméletté dolgozta ki. Elméletében alapvető fizikokémiai állandó gyanánt állapítja meg az üveg „ionkötési állandóját” K-t, melyet a következő kifejezés ad meg:

4. ábra



¹⁸ *L. Michaelis*, Naturwiss. 14, 33 (1928).

¹⁹ a) *M. Dole*, J. An. Chem. Soc. 54, 3095 (1932). — b) *M. Dole*, J. Chem. Physics 2, 862 (1934). — c) *M. Dole* and *B. Z. Wiener*, Trans. Elektrochem. Soc. 72, 107 (1937). — d) *M. Dole*, Acta Phys.-Chim. URSS 12, 707 (1939).

²⁰ Ez a feltevés igen jó összhangban van az ionoknak sóoldadékokból üvegekbe történő diffúziójára, ill. az üveg és olvadékok közt fellépő potenciálra vonatkozó tapasztalatokkal: *Lengyel*, Mat. és Term. tud. Értesítő 51, 50 (1933)., *Z. phys. Chem.* 167, 295 (1933). — *B. v. Lengyel* u. *A. Sammt*, *Z. phys. Chem.* 181, 55 (1937), stb.

$$K = \frac{a_{H^+} \cdot N_{Na^+}}{a_{Na^+} \cdot N_{H^+}}$$

ahol a -k az aktivitások az oldatban, N -k pedig az oldattal egyensúlyban lévő felületi üvegfázis iontartalmát adják meg. Ennek a kötési állandónak értéke annál nagyobb, minél nagyobb az illető üvegfajta Na -ionkötőképessége. *Nikolski* ezt az állandót sav- lúg titrálás potenciálgörbéiből számítja ki Dole-féle üvegre, továbbá azokra a bór és aluminiumtartalmú üvegekre, melyeket elektródul használt. Az üvegelektrod-cella EME-je szerinte:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{F} \ln (a_{H^+} + K \cdot a_{Na^+})$$

ha csak Na -ion van jelen az alkáli ionok közül.

Dole újabb elméletét azokra a megfontolásokra alapította, melyeket *Gurney*²¹ végzett el alkalmazva a kvantummechanika törvényeit különböző elektrokémiai jelenségekre és melyek alapján az elektródpotenciálnak is új értelmezést adott. *Dole* az oldat és a felületi üvegfázis közt létrejövő egyensúlyra alkalmazta a kvantumstatistika megfontolásait és a következő egyenletre jutott:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{F} [\ln a_{H^+} + a_{Na^+} \cdot e^{(Q_{Na^+} - Q_{H^+})/RT}]$$

Q_{Na} és H_{H^+} a Na , ill. H -ion átlépési energiája:

$$Q_{Na^+} = U_{Na^+}^{OS} - U_{Na^+}^{OG} \quad Q_{H^+} = U_{H^+}^{OS} - U_{H^+}^{OG},$$

ahol U^{OS} , ill. U^{OG} a megfelelő ionok kvantummechanikailag meghatározott legalacsonyabb energianívója az oldatban (s) ill. az üvegben (g). Az átlépési energiák különbséget *Dole* és *Wiener* lúgos hibamérések alapján számították ki és ez, vagyis $Q_{Na} - Q_{H^+}$ Dole-féle üvegre 12800—15600 kal.-nak adódott. Ez az érték kissé függ a p_{H^+} -tól, a hőmérséklettől és a kation koncentrációjától. Ezekre a finomabb részletekre is magyarázattal szolgál a Dole-féle elmélet.

Ha *Dole* elméletét *Nikolski*-ével összevetjük azok a

$$K = e^{(Q_{Na^+} - Q_{H^+})/RT}$$

összefüggés által azonosakká válnak. *Nikolski*-nál a K „ionkötési állandó”, *Dole*-nál az ionok átlépési energiájának a különbsége az az érték, amely megszabja, mennyiben a H - ill. az alkáli-ion határozza meg a potenciált.

Az üvegelektrod savi hibájára is *Dole* alkotott a tapasztalattal jól egyező elméletet; erre *Nikolski* vizsgálatai nem terjedtek ki. *Dole* a tömény savoldatokban mutatkozó hibát a víz ezekben az oldatokban megváltozott aktivitásával magyarázza, tekintve, hogy a H -ion átlépése az oldatból az üvegbe H_3O^+ ion alakjában történik. Így az elektródpotenciál teljes kifejezése:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{F} \ln [a_{H^+} + a_{Na^+} \cdot e^{(Q_{Na^+} - Q_{H^+})/RT}] + \frac{R \cdot T}{F} \ln a'_{H_2O}$$

²¹ R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc. A. 134, 137 (1931), Proc. Roy. Soc. A. 136, 387 (1932).

ahol a H_2O a víz aktivitása a tömény savoldatban viszonyítva a híg oldat vízakaktivitásához, mint egységhez. *Dole*-nak a savi hibával kapcsolatos kísérletei egyúttal azt is bebizonyították, hogy a *Dole*-féle üveg esetén a H -ion H_3O -ion alakjában vesz részt az ionkicszerélődésben.

Jóllehet *Nikolski* és *Dole* elméletei általában egyeznek az üvegelektrodokra vonatkozó tapasztalatokkal és mennyiségi magyarázatát adják a legtöbb jelenségnek, de nem jelentik végleges megoldását annak a kérdésnek, miképpen függ az üvegelektrodpotenciál az üveg szerkezetétől. Az ionkötési állandó és az átlépési energiák különbségének bevezetésénél ugyan mindketten utalnak arra, hogy ezen állandók értéke változik az üvegszerkezet függvényeként és így szabja meg a potenciálgörbét, de ezeknek a fizikai állandónak a tapasztalattal való teljes összehasonlítását sem *Dole* sem *Nikolski* nem végezte el. *Dole* közleményeiben néhány szóval utalt csak az üvegszerkezet és a potenciálalakulás összefüggésére. *Nikolski* ugyan nagyjából hasonló kísérleteket végez, mint *Lengyel* és *Blum*, de az általa használt, üvegek lényegileg átmeneti típusúak és így e kísérletek általános következtetések nem teljesen alkalmasak. Ezen a téren teljes képet nem nyújt mai napig egy elméletet sem, bár nyilvánvaló, hogy az üvegelektrodpotenciál függését az üveg szerkezetétől szoros összefüggésbe kell hozni azzal a képpel, melyet ma a *Zachariasen* elmélet kapcsán az üveg szerkezetéről alkotunk.

Nem tartalmaznak magyarázatot az elméletek az aszimmetriapotenciál keletkezéséről sem. E problémával kapcsolatban különösen *Bräuer*²² vizsgálatai figyelemre méltóak, aki arra a következtetésre jut, hogy az elektrodmembrán két oldalának különböző „megmunkáltsága” és ennek következtében különböző alkáli-tartalma, ill. duzzadási állapota az oka az aszimmetriapotenciál fellépésének.

3. A felületi ionkicszerélődés kísérleti igazolása. Ionkicszerélődés és üvegszerkezet.

Nikolski és *Dole* elméletei feltételezték, hogy az üvegmembrán felületén ionkicszerélődés jön létre, de ők magát ezt a reakciót közvetlenül nem vizsgálták. Hogy az ionkicszerélődési egyensúly ilyen potenciálmegszabó szereppel bírhat, arra — többek között — utal az is, hogy *Marshallnak*²³ sikerült zeolitmembránelektrodokon, ahol az ionkicszerélődéses adszorpció jelensége régóta ismeretes, jól definiált potenciálokat észlelni. (Az üvegben helyet-foglaló alkáli és földalkáli ionok kicszerélődését az oldat H - ill. H_3O -ionjaival és ennek az ionkicszerélődésnek kapcsolatát az üvegelektrod potenciáljával kísérletileg *Haugaard*²⁴ vizsgálta először.

Haugaard egyik kísérletsorozatának^{24c} üvegport készített a *Dole*-féle üvegből és ezt 0.1 n. HCl -ben hagyta állani különböző hosszú

²² W. Bräuner, Z. f. Elektrochemie 47, 638 (1941).

²³ C. E. Marshall, J. Phys. Chem. 43, 1155 (1939).

²⁴ a) G. Haugaard, Nature 140, 66 (1937). — b) G. Haugaard, Compt. rend. Lab. Carlsberg Ser. chim. 22, 199 (1939). — c) G. Haugaard, Glastechn. Ber. 17, 104 (1939).

időtartamig. A kísérletek során súlyszerinti és térfogatoss meghatározások alapján mérte az oldatban a HCl-mennyiség, az üvegben a Na- és Ca-mennyiség csökkenését, azonkívül meghatározta az üvegben az ú. n. „szerkezeti vizet“, melynek növekedését a felvett H_2O -ionoknak tulajdonította (szerkezeti víznek azt a vízmennyiséget tekintette, melyet az üvegpor 400° -ig való melegítés közben leadott). Azt tapasztalta, hogy ha pl. 66 napon át hagyta az üvegport 0.1 n HCl-ben állani (0.2098 g üvegpor, 24.6 g 0.1 n HCl-ben), ill. időközben keverte és az egészet állandóan 60° C-on tartotta, akkor az eltűnt Na-al a hibahatárokon belül egyenértékű „szerkezeti víz“ jelent meg az üvegben. Az üvegből oldatban igen csekély mennyiségű Ca került.

Lényegesen más módon vizsgálták a Na-H kicserélődést *Lengyel* és *Vincze*.²⁵ Ezek a vizsgálatok sokkal inkább megfeleltek azoknak a feltételeknek, melyek mellett az üvegelektród potenciálja kialakul, mint *Haugaard* kísérletei. Ők adott mennyiségű (20 cm^3) 0.0001 n HCl oldatban mérték, meghatározott mennyiségű (22 mg) Dole-féle üvegből készült üvegpor hozzáadása esetén az eltűnt H-ion mennyiségét. A kísérletek szobahőmérsékleten történtek. A H-ion koncentrációját Dole-féle üvegből készült üvegelektróddal vizsgálták és azt tapasztalták, hogy az üvegpor hozzáadása után az oldat p_H -ja kb. 4-ről 6-ra nőtt, vagyis az oldatban eredetileg jelenlevő H-ionoknak csak 1% -a maradt. Ez a változás rögtön a por oldatba adása után jelentkezett. Egy napi állás után a p_H még tovább kb. $p_H = 7$ -ig nőtt. Szintén üvegelektród segítségével mérték az oldat Na-ion-koncentrációját. Ugyanis az *Ag/AgCl 0.1 n HCl (D-üveg) oldat (DI-üveg) 0.1 n HCl AgCl/Ag* cella EME-je tiszta savoldatokban mérve állandó érték (nem más, mint az aszimmetriapotenciál), tekintve, hogy ilyenkor mind a két üvegelektród H-függvényt mutat. Ha most Na-ion tartalmú oldatokkal mérjük az EME-t, az előző értéktől való eltérés a D-elektród lúgos hibáját adja. 50 cm^3 0.0001 n HCl-ba 22 mg DI-port adva az előzőek szerint a p_H -nak kb. 6-ra kell nőni és kb. 0.0001 n-nak kell lenni hozzáadás után a Na-ion koncentrációjának az oldatban. Ekkor azonban a cella EME-je alapján ugyanakkora lúgos hibát kell kapni, mint azonos (kb. 6) p_H -jú 0.0001 n NaCl oldat esetén. A kísérletek igen jó egyezésben voltak ezzel a várakozással és mennyiségileg igazolták a H—Na-ion cserét.

Míg *Haugaard* csak Dole-féle üveggel vizsgálta az ionkicserélődést, *Lengyel* és *Vincze* megvizsgálták az üvegszerkezettől való függést is. Ez különösen azért bírt nagy jelentőséggel, mert azt a tipikus különbséget, melyet *Lengyel* és *Blum* találtak a különböző üvegfajtáknál az üvegelektródpotenciál alakulása szempontjából, más fizikokémiai jelenségeknél kimutatni nem sikerült. *Lengyel* és *Blum*-nak ellenállási és 100° -on végzett vízdoldhatósági mérései nem mutatnak az elektromotoros viselkedéshez simuló különbségeket, úgyszintén azok a vizsgálatok sem, melyeket *Lengyel* és *Vincze*²⁶ különböző szerkezetű üvegek elektrokinetikus potenciáljával kapcsolatban végeztek.

²⁵ B. v. *Lengyel* u. J. *Vincze*, *Glastech. Ber.* 18, 273 (1940).

²⁶ *Lengyel* B. és *Vincze* J., *Magy. Chem. Folyóirat* 47, 20 (1941).

Az ionkicserélődés azonban, mely megszabja az üvegelektrod potenciálját, jellemző különbségeket mutatott a DI- és D- típusú üvegek között, teljesen a potenciálalakulásnak megfelelően. Míg a DI (Dole-üveg) vagy másik DI-típusú üvegből készült por hozzáadása után a 0.0001 n HCl-oldatban az eredetileg jelen volt H-ionoknak mindössze kb. 1 %-a maradt meg, addig a kísérletet D-típusú üveggel elvégezve, a p_H csupán kb. 0.1-el változott, vagyis itt az oldatban eredetileg jelen volt H-ionoknak mintegy 80 %-a maradt vissza (2. táblázat). A kísérletek tehát bizonyos mértékig magyarázatot nyújtanak a DI- és D-típusú üvegek elektrodpotenciáljának különböző viselkedésére, ezeknek az üvegeknek különböző H-ionkötőképessége révén. A B_2O_3 , ill. Al_2O_3 üvegbe vitele által a Na-ionkötőképesség lényegesen megnő, a H-ionkötőképesség ennek megfelelően csökken,²⁷

2. táblázat.

	üveg	SiO ₂ B ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ Na ₂ O CaO					E... p_H		E'... p_H	
		Mol %					mV		mV	
DI-típus	DI	72	—	—	22	6	+ 93	4.0	+ 212	6.0
	DV	60	—	—	24	16	+ 96	4.05	+ 215	6.1
D-típus	Da (sg ^{III})	75	11	3	11	—	+ 103	4.2	+ 110	4.3
	Dr	58	14	—	14	14	+ 88	3.9	+ 96	4.05
	Dm	72	14	14	—	—	+ 93	4.0	+ 99	4.1
Általános típus	Dp	64	4	—	22	7	+ 93	4.0	+ 145	4.85

(F jelenti az Ag/AgCl 0.1 n HCl/Dole-üveg/kg 10^{-4} n HCl/Tel. KCl AgCl/Ag cella EME-jét a por hozzáadása előtt, E' utána.

Az üvegelektrod viselkedésének bonyolult problémája az utolsó évek vizsgálatai alapján mindjobban a megoldás felé közeledik. Ni-

²⁷ Újabban megjelent Haugaardnak egy közleménye (J. phys. Chem. 45, 148, 1941), melyben már az üvegelektrodpotenciál kialakulási körülményeinek lényegesen megfelelőbb módon vizsgálja a H—Na-ioncserét, mint előző kísérleteiben. Azonban az oldatban megjelenő Na-ionok koncentrációját itt sem méri, ugyancsak nem teszi vizsgálat tárgyává az üvegszerkezeti függést. Elméleti következtetéseiben ugyanaz helyesen mutat rá az ionkicserélődés szerepére, azonban mennyiségi következmények hiányában elmélete *Nikolski* és *Dole* elméletei mellett nem bír jelentőséggel, sőt visszatérést jelent *Horovitz* tisztán minőségi következtetéseivel.

kolski és *Dole* elméletei a jelenségek legnagyobb részének mennyiségi magyarázatát szolgáltatják és bár különböző oldalról (*Nikolski* termodinamikai, *Dole* kvantummechanikai) világítják meg azokat, lényegileg azonos eredményre vezetnek. *Haugaard*, *Lengyel* és *Vincze* kísérletei magát a felületi ionkicszerélődést — az elméletek alapfeltevését — igazolják, sőt az ionkicszerélődés függése az üvegszerkezettől fontos kiindulópontként szolgálhat azoknak a további vizsgálatoknak, melyek az üvegelektrodapotenciál üvegszerkezeti függését összhangba igyekeznek hozni azzal a képpel, amelyet ma, *Zachariasen*, *Warren* és mások vizsgálatai alapján az üvegek szerkezetéről alkothatunk.

Mikromódszer nagymolekulájú szerves anyagok molekulasúlyának meghatározására.

Közlemény a *bécsi* egyetem Fizikai-Kémiai Intézetéből.

Csokán Pál-tól.

Érk. 1942. IV. 17.

Nagymolekulájú szerves vegyületek molekulasúlyának mérése különösen polimerizációs folyamatok követésénél rendkívül fontos. A molekulasúly mérésre legáltalánosabban elterjedt módszerek a forráspontemelkedés- és fagyáspontcsökkenés mérése. Adott oldószer esetében a kísérletileg meghatározható forráspontemelkedés (Δt), illetve fagyáspontcsökkenés (Δt) a

$$\Delta t = a \cdot g/M \dots \dots \dots 1.$$

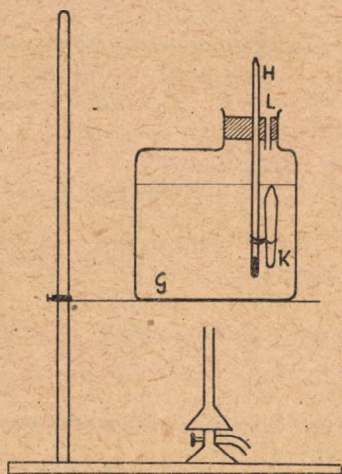
összefüggés alapján a méréshez használt anyagmennyiséggel (g) egyenesen, a molekulasúlyal (M) fordítottan arányos, (az a az oldószer mennyiségét figyelembe vevő érték) vagyis minél nagyobb molekulasúlyú anyagból minél kisebb mennyiséget használunk a méréshez, kísérletileg annál kisebb fagyáspontcsökkenést, ill. forráspontemelkedést figyelhetünk meg. Minthogy a szerves preparatív munkáknál a legtöbb esetben csak nagyon kis anyagmennyiség áll rendelkezésünkre a molekulasúly meghatározásához, ezért a szokásos forráspontemelkedés-, illetve fagyáspontcsökkenésmérési módszerek helyett a mikroméretekre módosított eljárás vezet csak célhoz.

Régen ismert mikroanalitikai molekulasúly-mérési eljárás a *K. Rast*-féle krioszkopos módszer, amelynél a jó oldóképeségű kámfort használják oldószerként. Az eléggé telítetlen sajátosságú és így a különböző vegyületekkel szemben meglehetősen érzékeny kámfor helyett *J. Pirsch* néhány hidroaromás vegyületet alkalmazott oldószernek, amelyek nagy oldóképeségük mellett jelentős molekulafagyáspontcsökkenési értékükkel tűnnek ki.

Oldószerként kizárólag csak oly vegyileg tiszta anyagot használhatunk, amely bomlás nélkül hevíthető s amelynek olvadáspontja az ismeretlen vegyület olvadáspontjánál nagyobb, továbbá, amely a kérdéses anyagokat tökéletesen feloldja anélkül, hogy velük reakcióba lépne. Általában előnyös oldószernek oly anyagot választani, amelynek molekulafagyáspontcsökkenése nagy.

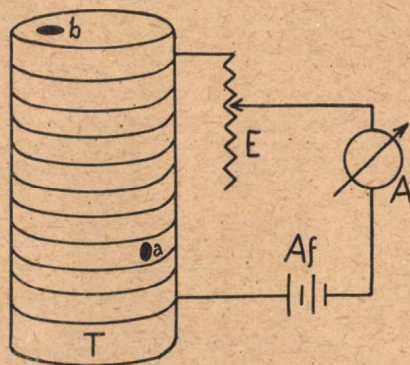
Az oldószerből és a vizsgálandó anyagból összeömlesztett szilárd-oldat olvadáspontját a módosított *Rast—Pirsch*-féle eljárás szerint glicerín-fürdőben való hevítéssel, illetve olvasztással határozzuk meg. Ezen eljárás részletes leírása helyett az irodalomra¹ és az 1. sz. ábrán megadott kísérleti berendezésre utalok.

Miután a glicerín-fürdő használata bizonyos tisztátalansággal jár és sorozatos mérésnél a felhevítése és lehűtése körülményes és időrabló, ezért célszerűnek látszott egy oly berendezés összeállítása, amellyel az említett hátrányok kiküszöbölhetők. A glicerín-fürdő helyett megfelelőbbnek talált elektromos fűtőberendezés leírását és a vele való kísérleti eljárásmodot adom meg a következőkben.



1. ábra.

G = glicerín, K = kapill. edény,
H = hőmérő, L = lélegzőnyílás.

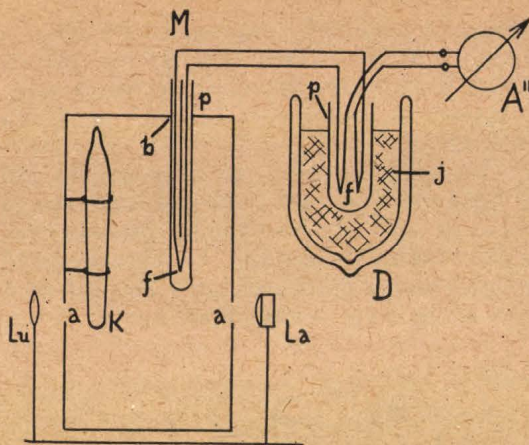


2. ábra.

T = tekercselés (a valóságban egész
sűrű), Af = áramforrás, A' = áram-
mérő műszer, E = ellenállás, a = meg-
figyelő nyílás, b = nyílás a hőmérő
számára.

Kb. 2 cm belső átmérőjű, 8 cm hosszú aszbeszt, vagy porcellán hengerre nehezen olvadó ellenállásdrótot tekercselünk. A henger alsó harmadán átellenesen egy-egy, átlátszó csillámlemezzel fedett, kb. 4—5 mm átmérőjű nyílás van. A hengert alul aszbeszt-lemezzel tökéletesen elzárjuk, a henger felső részét pedig egy olyan koronggal fedjük le, amelyen excentrikusan egy nyílás van a hőmérő-berendezés beillesztésére. A henger belsejében nehezen olvadó drótból két rugós kapocs szolgál a szilárd oldatot tartalmazó kapilláris edény befogadására. Az elektromos fűtésre egy változtatható (*E*) ellenálláson és árammérő műszeren (*A'*) keresztül kapcsolt áramforrás (*Af*) szolgál (2. sz. ábra). A fűtő tekercs védelmére egy külső porcellán hengert is alkalmazhatunk. A hőmérséklet mérésére termoelemet használunk. Ez érzékeny galvanométerrel (*A''*) áll összeköttetésben, amelynek kitéréséből a henger belsejében uralkodó hőmérséklet pontosan megadható. A termoelem *M* része, amely a különböző fémek egyik forrasztott végét

¹ F. Pregl und H. Roth: Die quant. org. Mikroanalyse, Berlin, 1935. Springer V.



3. ábra.

K = kapillaris edény, Lu = nagyító, La = lámpa, D = Dewar edény, p = porcellán védőhenger, f = forrasztás helye, j = jeges víz, A'' = árammérő műszer

hogy azonban ennek a hőkapacitása általában igen nagy, a termoelemmel való hőmérés pontosságát nem érhetjük el vele. Kimondottan a fenti mérési célokra készít speciális higanyos hőmérőket a bécsi P. Haack üvegtechnikai intézet.

A mérések kivitele a következő:

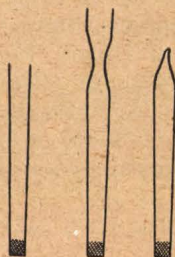
Az olvasztó edényként használt, kissé kónikus alakú kapillárisokat gondosan megtisztítjuk. Az egyik kapillárisba csak tiszta oldószert teszünk, körülbelül annyit, hogy az alját 2–3 mm vastagságban ellepje. A többi kapillárist γ pontosságig lemérjük, majd egyenként beléjük mérjük az oldószert, utána pedig a kérdéses molekulasúlyú anyagnak oly mennyiségét, hogy az oldat koncentrációja a körülbelül várható molekulasúlyt figyelembe véve közelítőleg 0,2 molos legyen. Ha az ismeretlen anyag molekulasúlyát egyáltalában nem ismerjük, akkor először egy tájékozódó mérést végzünk oly módon, hogy az oldószert és vizsgálandó anyagot 10:1 súlyarányban megfelelő mennyiségben mérjük be a kapillárisokba. Gondos mérés után a kapilláris edényeket felső végükön mikroláng felett kissé összeajtva evakuáljuk, majd beforrasztjuk (4. sz. ábra).

A tiszta oldószert tartalmazó kapillárisat a fűtőhenger belsejében lévő kapesokba erősítjük úgy, hogy a kapillaris edény anyaggal telt alsó része éppen a csillám lemezzel fedett ablak elé kerüljön. A fűtőtekercs ellenállását változtatva a henger belsejében fokozatosan növeljük a hőmérsékletet mindaddig, míg a kapillárisban a szilárd anyag utolsó kristálykája is megolvad. A megfigyelést a nyílás elé szerelt nagyító-lencsével (Lu) és az átellenes nyílás mögé helyezett megvilágító berendezéssel (La) könnyítjük meg. A leolvasást többször elvégezzük mindaddig, míg állandó

tartalmazza porcellán védőhengerben, a fedőkorong nyílásán keresztül nyúlik a fűtőhenger belsejébe (3. sz. ábra).

Legelőnyösebb az igen kicsiny hőkapacitású konstantán-réz hőelemet használni, mert ennek elég nagy a hőérzékenysége ($0,42 \cdot 10^{-4}$ Volt fok $^{-1}$). Még nagyobb a bizmut-antimon termoelem hőérzékenysége ($1 \cdot 10^{-4}$ Volt fok $^{-1}$), ennek a hőkapacitása azonban nagyobb, mint az előbbié.

Termoelem hiányában higanyos hőmérő is alkalmazható, mint-



4. ábra.

olvadáspontot kapunk. Az állandó olvadáspont elérése érdekében ajánlatos az oldószerként használt anyagot minden esetben a mérési sorozat előtt frissen ledesztillálni. Az oldószer olvadáspontjának pontos megállapítása után hasonlóan járunk el az oldatot tartalmazó kapillárisokkal is. Az elegy megolvasztása és az olvadási hőmérséklet gondos leolvasása után a kapilláris edényt mindig kiemeljük a henger belsejéből s az ellenállást úgy változtatjuk meg, hogy a hőmérséklet $0,5-1^{\circ}\text{C}$ -al az olvadáspont alá essék. Ezután elülről kezdve az olvasztási eljárást mindaddig megismételjük, míg állandó olvadáspontot kapunk.

A tiszta oldószer és az oldat olvadáspontja közti különbség adja meg a kísérleti olvadáspontcsökkenést (fagyáspontcsökkenés Δt), ebből a következő képlettel számítjuk ki a kérdéses anyag molekulasúlyát:

$$M = t_m \cdot \frac{1000 \cdot g}{G \cdot \Delta t} \quad \dots \quad 2.$$

ahol t_m az illető oldószer molekula-olvadáspontja, g a bemért anyag-mennyiség, G pedig az oldószer g -ban mért mennyisége.

Az oldószerként jól használható szerves vegyületek adatait az 1. sz. táblázatban foglaltam össze.

I. sz. táblázat.

Vegyület	Olv. pont	Mol. op. csökk.	Megjegyzés
Kámfor --- --- ---	176—180°	38—40°	{ Bázisos természete folytán alkaloidák- s más bázisos anyagokhoz igen alkalmas.
Kamfen --- --- ---	49°	31°	
Bornilamin --- --- ---	164°	40,6°	
Kamfokinon --- --- ---	199°	45,7°	
Kamfenilon --- --- ---	38°	64°	
Ciklo-pentadekanon --- ---	65,6°	21,3°	{ Azofestékekhez, karotinoidokhoz, sterinekhez alkalm. Magas op.-ú. Perilén és ant-rakinon származékokhoz. Politrinitrovegyületekhez.
Perilén --- --- ---		25,7°	
2, 4, 6-trinitrotoluol... ---		11,5°	
Dibrómkamfan... --- ---	171—172°	80,9°	
Dihidro- diciklopentadien-on-3	53°	92°	

A molekula-depresszió (t_m) értékét a van't Hoff-féle egyenlettel számíthatjuk ki:

$$t_m = \frac{R \cdot T^2}{100 \cdot W} \cdot M \quad \dots \quad 3.$$

ahol R az egyetemes gázállandó, T az abszolút hőmérséklet, W a molekulás olvadáshő, M pedig a molekulasúly.

A mérési pontosság ellenőrzésére az indén ($\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH} \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CH}$) hőokoza polimerizációjánál nyert néhány közti termék molekulasúlyát határoztam meg a leírt módszerrel s a kapott eredményeket a

Swietoslawski-féle forráspontemelkedés mérési eljárással mért² és számított adatokkal hasonlítottam össze. Míg a *Swietoslawski*-féle módszerrel nyert eredmények meglehetősen szórást mutatnak, addig az ismertetett módon kapott adatok 0,2—1,0 % -on belül jól egyeznek egymással (II. sz. táblázat).

II. sz. táblázat.

	Mol. súly leírt m. módsz. sz.	Mol. súly Swiet. módsz. sz.		Mol. súly leírt m. módsz. sz.	Mol. súly Swiet. módsz. sz.
1. sz. közti termék	303,4	303,5	4. sz. közti termék	433,7	432,6
	303,5	301,4		433,6	433,2
	302,9	302,5		433,1	434,1
	303,4	303,6		433,5	433,3
	303,4	304,1		433,4	433,9
3. sz. közti termék	404,7	406,1	5. sz. közti termék	470,8	470,2
	404,5	404,9		470,2	469,1
	404,6	404,7		470,6	471,1
	404,6	405,2		470,5	470,2
	404,9	405,3		470,6	470,3

Hiba elkövetésére leginkább a mikro-mérlegen való mérlegelésnél van alkalom, miután a mg tört részeinek a mérésénél az anyaghoz került néhány γ -egységnyi szennyezés is jelentősen meghamisítja a szilárd oldat koncentrációját.

További hibalehetőség a vizsgált anyag hőérzékenységeiben, bomlási hajlandóságában, esetleg magas hőfokon az oldószer anyagával való reakcióképességében rejlik. Ezen hibalehetőség csökkentését azzal érhetjük el, hogy a vizsgálandó oldatot az egymást követő méréseknél csak akkor helyezzük a fűtőhengerbe, ha annak belső hőmérséklete 1/10 fokig megközelítette a valódi olvadáspontot s megolvasztás után a kapillárist azonnal kiemelve az olvadékot gyorsan megdermesztjük.

* * *

Ezúton is tiszteletteljes köszönetemet fejezem ki Nagyméltóságú *Hóman Bálint* m. kir. vallás- és közoktatásügyi miniszter úrnak, aki magyar állami ösztöndíj adományozásával a jelen munka elvégzését lehetővé tette. Öszinte köszönettel tartozom *dr. Ebert Lajos* professzor úrnak is, aki szíves volt intézete eszközeit rendelkezésemre bocsátani.

Zusammenfassung.

Es wurde eine verbesserte Ausführungsmethode des *Rast-Pirsch*-schen Mikroverfahrens für die Bestimmung des Molekulargewichtes von hochmolekularen organischen Substanzen beschrieben. Das Wesentliche in der verbesserten Methode ist ein elektrischer Heizzyylinder, in dem die in die Kapillar-

² W. A. Roth : Phys. chem. Übungen, Leipzig, 1928.

röhre eingeschmolzene Substanz geschmolzen wird. Das vollkommene Schmelzen der Substanz (Lösungsmittel, bzw. Lösungsmittel + zu bestimmende Substanz) wurde mittels einer Beleuchtungsanordnung und einer Lupe beobachtet. Die Schmelztemperatur wurde durch die Verwendung von verschiedenen Thermo-elementen, bzw. empfindlichem Galvanometer am genauesten festgestellt.

Durch die ermittelte Schmelzpunktniedrigung wurde das Molekulargewicht von verschiedenen Hochpolymeren des Indens nach der entsprechenden Gleichung berechnet.

Es wurden auch die Messgenauigkeit und die Fehlerquellen der Methode besprochen.

P. Csokán.

A szaccharóz összefoglaló kristályalaktana.

Vavríneck Gábor-tól.

Érk. 1941. VI. 23.

Az ismeretek nagymérvű bővülésével kapcsolatban a kristálytan tudománya több ágra oszlott: a kristálygeometria, ill. -morfológia a kristály felületét és az ezzel összefüggő számszerűségeket alakí és helyzeti szempontból elemzi, a kristályfizika és -kémia pedig a kristályos anyagnak a kristályos állapottal összefüggő vagy ebből folyó tulajdonságaival foglalkozik. A kristálymorfológia és kristálygeometria fogalma között is utóbbi időben finom megkülönböztetés alakult ki, amelyet a kiterjedt irodalom alapján (Parker stb. 11) így határozhatunk meg: a kristálygeometria a kristályok szimmetriáját, a lapok helyzetét, alakját, egymással alkotott szögeit és paraméterét, végül az ezekből levezetett tengelyrendszert határozza meg, a kristályalaktan pedig a morfológiai elemek (kristályalak, összalakzat, társulás, kifejlődési típus) gyakoriságát és elterjedését vizsgálja különböző körülmények között. Így tehát a kristálymértan adatai egy kristályfaj* összes kristályaira érvényes állandók, viszont a kristályalaktan egyazon kristályfaj kristályegyedei közötti különbségeket tárgyalja és fejezi ki számokkal. E számok elsősorban a gyakorisági és elterjedési számok.

A „gyakoriság” (frequentia, Häufigkeit) azt mutatja, hogy valamely tulajdonság (morfológiai elem) hányszor fordul elő a kristályegyedek egy bizonyos csoportjában. Az „A” tulajdonság gyakoriságát az $f_A = \frac{a}{s}$ képlet adja meg, amelyben s az egyenkint megvizsgált kristályok száma, a pedig azoké, amelyekben az A tulajdonság előfordult; a kapott eredményt százalékosan szokás kifejezni. A valódi gyakoriság (reelle Häufigkeit, Niggli, 10) egy kristályfajnak összes létező kristályaira vonatkozik. Minthogy pl. elterjedtebb ásványok minden kristályának megvizsgálása lehetetlen, csupán a hozzáférhető anyagot vizsgálhatjuk meg; így jutunk a viszonylagos gyakorisághoz (relative Häufigkeit, Niggli), amely az összes kristályokra vonatkoztatva valószínűséget jelent. A helyi gyakoriság az ásványnak egy lelőhelyről származó, ill. műkészítménynél az azonos körülmények között képződött kristályaira vonatkozik.

* Kristályfaj valamely vegyületnek meghatározott (kristályos) módosulata, tekintet nélkül arra, hogy ásvány avagy műkészítmény. A fogalmat ebben az értelemben Niggli (10) alkalmazta először a morfológiában.

Az „elterjedtség“ (persistencia, Beharrlichkeit) fogalma elvileg különbözik csupán a gyakoriságtól, amennyiben itt a vonatkoztatási egység nem a kristály, hanem bizonyos közös tulajdonságú kristályok csoportja. A lelőhelyi elterjedtség (F = Fundortspersistenz, *Niggli*) valamely morfológiai elem előfordulását számlálja meg az összes lelőhelyeken vagy a lelőhelyek kiválasztott csoportjában. Számszerű értéke azt mondja meg, hogy a vizsgált tulajdonság a vizsgált lelőhelyek hány százalékán lép fel. Az összalakzati elterjedtség (P = Kombinationspersistenz, *Niggli*) azt mutatja meg, hogy valamely tulajdonság az illető kristályfajon fellépő kombinációk hány százalékában fordul elő.

Ikrek, kifejlődési típusok, bizonyos ikertörvények szerinti kristályok elterjedtségét is lehet a lelőhelyekre, valamint az összalakzatokra vonatkoztatni (17, 4). Fontos szerep jut a kristályalakoknak a kristályok keletkezési körülményeinek tisztázásában, valamint a lelőhelyek, ill. ásványtelepek geológiájának kutatásában. Műkészítményeknél a morfológiai adatok lehetővé teszik a származás megállapítását (26). Támpontot nyújt az alakban a kristályszerkezet meghatározásához is, midőn — s ez nem ritka eset — spekulatív úton kell megkeresni a röntgenogrammnak legmegfelelőbb atóm-elrendeződést.

A nádcukor kristálygeometriája.

A kristálygeometria a szaccharóz kristályain a következő — minden szaccharózkészítményre érvényes — tulajdonságokat, ill. állandókat állapította meg. Szimmetria: monoklin szfenoidos, jellemezve egy kétvágású szimmetriatengellyel. Tengelyrendszer:

a	:	b	:	c	β	sz e r z ő
1.2595	1	0.8782		103°30'	<i>Wolff</i> (27) méréseiből <i>Rammelsberg</i> (13),	
1.2543	1	0.8899		103 32	<i>Galopin</i> (5),	
1.2518	1	0.8946		102 55	<i>Vavrinecz</i> (18),	
1.225	1	0.920		105 44	<i>Becker</i> és <i>Rose</i> röntg. (3),	
1.26	1	0.879		103 30	<i>Astbury</i> és <i>Marwick</i> röntg. (1).	

Hasadás az I. véglap a (100) szerint elég jó. Ikertörvény: ikersík az I. véglap, ikertengely ennek normálisa. *Groth* (7) szerint ikertengely a c -tengely, az ikersík erre merőleges, tehát kristálytaniilag irracionális sík. Az ikertörvény szerző által (22) felújított, de már *Schäaf* (14) által helyesen megfogalmazott alakja kielégíti azokat a követelményeket, melyek szerint az ikersík kristálylap legyen és minél több zónának a metszésébe essék. Ezért az a (100) formát választjuk ikersíknak: ez a leggyakoribb kristályalakok egyike, mindkét főzónának és egy mellékzónának metszésében fekszik és egyúttal hasadási lap is, tehát mindenképen kitüntetett sík.

Lapszögeket több szerző mért; szögtáblázatokat *Groth* (7), *Vavrinecz* (18) és *Phelps* (12) közölt, de egyik sem teljes. Az I. táblázat a saccharóz kristályalakjainak a helyzet-szögeit tartalmazza, az újonnan fölfedezett, valamint a bizonytalan kristályalakokkal együtt. A nádcukor hajlamossága túltelített oldatok képzésére és ezeknek amorf cukorra való beszáradására okozza, hogy a cukorkris-

tályok lapjainak felülete ritkán tökéletesen sima, többnyire egyenetlen, sőt görbült. Ezért találunk oly feltűnő eltéréseket egyes szerzők által megállapított (sőt egy készítmény különböző egyedein észlelt) lapszögek és az ezekből számított tengely-adatok között. Megemlítendő, hogy szerves oldószerekből készített cukorkristályokon is tetemes ingadozásokat lehet megállapítani.

I. táblázat.

A szaccharóz kristálylapjainak helyzetszögei.

Lapok	φ	ϱ	Lapok	φ	ϱ
a 100	0°00'	0°00'	q 0 $\bar{1}1$	284°38'	47°16'
$\bar{1}00$	180 00	0 00	0 $\bar{1}\bar{1}$	255 22	—47 16
c 001	0 00	77 05	q' 011	75 22	47 16
00 $\bar{1}$	180 00	—77 05	01 $\bar{1}$	104 38	—47 16
p $\bar{1}\bar{1}0$	309 20	0 00	o $\bar{1}\bar{1}1$	317 05	37 17
$\bar{1}\bar{1}0$	230 40	0 00	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	222 55	—37 17
p' 110	50 40	0 00	o' 111	42 55	37 17
$\bar{1}10$	129 20	0 00	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	137 05	—37 17
f 2 $\bar{1}0$	328 37	0 00	w $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	299 26	—44 13
$\bar{2}10$	211 23	0 00	$\bar{1}\bar{1}1$	240 34	44 13
f' 210	31 23	0 00	w' $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	60 34	—44 13
$\bar{2}10$	148 37	0 00	$\bar{1}\bar{1}1$	119 26	44 13
d 101	0 00	46 06	b? 0 $\bar{1}0$	270 00	0 00
$\bar{1}0\bar{1}$	180 00	—46 06	e? 410	16 58	0 00
r 10 $\bar{1}$	0 00	—63 14	g? 530	36 12	0 00
$\bar{1}01$	180 00	63 14	h? 320	39 08	0 00
i 503-ra	0 00	34 31	s? 20 $\bar{1}$	0 00	—38 57
201-re	0 00	30 32	n? 13. $\bar{1}$.13	351 12	45 56

Kristályalakok.

A nádcukor kristályain eddig biztosan meghatározott kristályalakok száma 15, a bizonytalanoké 17; mindezeket a II. táblázatban állítottuk össze, a szerzők nevének és az általuk alkalmazott jelölésnek feltüntetésével.

Az I. véglapot a (100) *Hankel* óta minden szerző a legfőbb kristályalakok egyikének ismeri. Lapjai aránylag simák, fényesek, jól tükröznek, bár olykor meglehetősen egyenetlenek. A fővéknek és egyik mellékvéknél metszésében fekszik és már ez a körülmény is fontos szerepet biztosít neki. Az eddigi irodalom szerint csupán egyetlen előfordulás (egyiptomi nádcukor) kristályain hiányzik és egy másik előfordulás (tűalakú utótermék hazánkából) kristályain lép fel alárendelten. Másutt mindig a közepes, vagy jól és legjobban fejlett alakok közé tartozik. Síkjá a nádcukor egyetlen hasadási iránya.

II. táblázat. A szaccharóz kristályalakjai s azok jelölése az egyes szerzőknél.

Kristályalak (? = bizonytalan)		Hankel (8) 1840	Wolff (27) 1844	Rammelsberg (16) 1857	Baumhauer (2) 1870	Schäaf (14) 1883	Wulff (28, 29) 1885—1888	Groth (7) 1910	Vavrinecz (18, 19, 20) 1925—1931	Phelps (12) 1931	Vavrinecz (21—25) 1933—1940	Javasolt jel
Véglapok	(100)	M	L	a	K	a	a	a	a	a	a	a
	b—(010)	—	—	—	—	—	b?	—	—	—	—	b?
	(001)	P	P	c	P	c	c	c	c	c	c	c
Ferde véglapok	(101)	—	v	r	—	—P _∞	d	d	d	r	d	d
	(503) v. (201)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	i	i
	(101)	x	w	r'	x	r	d'	r	r	r'	r	r
	(201)	—	—	—	—	+	2d'?	—	—	—	—	s?
	(hok)	—	—	—	—	—	md'?	—	—	—	—	t?
I. fajta	b—(011)	d	r	}q	o	q	q	q	q	q'	q	q
	j—(011)	—	—	}q	—	—	q	—	q'	—	q'	q'
Félprizmák (III. fajta szfenoidok)	b—(110)	}l	M	}p	}T	}p	}p	p'	P { p, p'	p	p	p
	j—(110)		M'					p		p'	p'	p'
	b—(210)	—	+	—	—	—	2p	—	—	—	f	f
	j—(210)	—	—	—	—	—	—	—	f'	p ₂	f'	f'
	j—(410)	—	—	—	—	—	—	—	e'?	p ₄	e'	e'?
	j—(530)	—	—	—	—	—	—	—	g'?	p ₅	g'	g'?
	j—(320)	—	—	—	—	—	—	—	h'?	p ₃	h'	h'?
	j—(320)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
IV. fajta szfenoidok	b—(111)	+	s	o	m	o	o'	o	o	o	o	o
	j—(111)	—	—	—	—	—	o	—	o'	—	o'	o'
	j—(111)	—	—	ω	—	—	o'	—	ω	—	w	w
	j—(111)	—	—	—	—	—	o	—	ω'	—	w'	w'
	b(—13. 1. 13)	—	—	—	—	—	—	—	n?	—	n	n?

A III. véglap c (001) szintén egyike a legrégebben ismert formáknak. Lapjai aránylag simák, jól tükrözők. E forma kevésbé uralkodó alakja a szacharóznak, mint az I. véglap, mert répalevekből melegben képződött kristályokon erősen háttérbe szorul, sőt néha (különösen ikreknél) teljesen el is tűnik. Ezzel szemben finomított cukron és nádlevekből készített termékeken többnyire uralkodik, menthanolból levált cukorkristályokon pedig a legerősebben kifejlődött forma.

A mellső ferde véglap d (101) a kevésbé gyakori alakok közé tartozik; uralkodóan sohasem lép fel, többnyire keskeny csík. Csak ikreken fejlődik ki erősebben. Lapjai egyenetlenek, sokszor görbültek s ezért szögértékei nagyon ingadozók. Néha a jobb vagy a bal vége felé kiszélesedik, hátrahajlik és magas indexű formákhoz válik hasonlóvá.

A hátsó ferde véglap r (10 $\bar{1}$) már a legelső leírásokban is szerepel. Répalevekből melegben levált kristályokon a III. véglap c helyébe lép, sőt olykor teljesen elnyomja azt. Ilyenkor erősen módosítja a kristály egész habitusát. Lapjai rendszerint jól tükröznek, bár egyenetlenek. Egyes szerzők d' ill. r' jelet használnak jelölésére; azonban helyesebb a két ferde véglapot más betűvel (d és r) jelölni.

A magasabb indexű mellső ferde véglap i . (503) vagy (201) a biztos formák közé tartozik (22), jóllehet hajlásszögének nagy ingadozásai miatt indexe nem mondható egészen biztosnak. Lehetséges, hogy jobban tükröző kristályokon majd az egyszerűbb, tehát valószínűbb (201) index fog megerősítést nyerni. Egyetlen lelőhelyen lépett fel egy cukorgyár szirupvezetékében talált számos kristályon, amelynek lapjai a rájukzáradt szirupréteg miatt domborúak és fénytelenek. Minthogy 10 kristályon jól kivehető lapokkal lépett fel, létezése bizonyosnak tekinthető.

Bal félprizma p (1 $\bar{1}$ 0) a jobb félprizmával p' (110) együtt a legrégebben ismert és legjellegzetesebb kristályalakok közé tartozik. Lapjaik többnyire jól tükröznek és felületük aránylag sima. Különösen fontos szerepük van a kristályok habitusának meghatározásában, a zömök vagy a c -tengely szerint oszlopos kifejlődés eseteiben. A p' a szacharóz egyetlen kristályalakja, amely minden körülmény között fellép s ezért nemcsak helyi gyakorisága, hanem összalakzati elterjedtsége is minden előfordulásában 100; természetesen lelőhelyi elterjedtsége is 100. A p a bal szfenoidok esetleges erősebb fejlettsége miatt gyakran alárendeltebb; egyetlen esetben teljesen hiányzik is és ekkor egy levezetett bal félprizma (f) és a bal I. fajta szfenoid q veszi át szerepét. A két félprizma kristálytani és fizikai különbözőségét először *Baumnauer* (2) mutatta ki étetési idomokkal, miután *Hankel* (8) már észrevette a cukorkristályok termoelektromosságát.

Magasabb levezetésű bal félprizma f (2 $\bar{1}$ 0). Már *Wolff* említi, hogy néha a baloldalon egy félprizmalap jelenik meg a p és a a lapok között, de lapszöget ill. pontos indexet nem közölt. Később *Wulff* (28) is említi egy formát $2p$ jelöléssel, sőt rajzokban is feltünteti.* Lap-

* *Wulff* rajzában megjelölt növekedési központ helyzete valószínűvé teszi, hogy ez a forma a szöveggel ellentétben a *jobboldalon* lépett fel, mert a cukorkristályok rendszerint a jobb pólus irányában sokkal gyorsabban nőnek, mint a bal pólus irányában.

szögeket ő sem közöl — egyáltalán soha sem végzett cukorkristályokon szögméréseket! (30) s így e kristályalak indexét ő sem állapíthatta meg. Az általa közölt keresztmetszeti rajzból *Schmutzer* (15) szerkesztés útján (520) indexhez jut, de ez az eredmény illuzórius, mert *Wulff* rajza is szögmérések nélkül készült.** A kristályalak végső igazolását a jávai cukorintézetben készített kísérleti főzött háromszögletes kristályai tették lehetővé, amelyeken szerző (24), majd öt héttel később *Schmutzer* kétségtelenül meghatározta a (210) formát. *Schmutzer* s betűvel jelölte, de célszerűbb a szerző *f* jelét megtartani, mert a forma jobboldali párjának jele *f'*. Az *f* forma lapjainak fénye igen gyenge, kialakulása lépcsőzetes, felülete egyenetlen s ezért tükrözése rossz; csupán nagysága miatt alkalmas szögmérésre és helyzetének kétségtelen megállapítására. Számos kristályon végzett szögmérés középértéke aránylag jól egyezik a számítással:

lapok	Schmutzer	Vavrinecz	számítás
$f : a$	32°	31°15'	31°23'
$f : q$	60°		60 55
$f : p'$		81 54	81 51

A jobboldali félprizma *f'* (210) csak újabban vált ismeretessé (18) kandiszkristályokon, málnabefőtt levéből levált cukorkristályokon (21). Keskeny, de sima és egyenes lapokkal alakul ki rendszerint olyankor, amikor a kristályok növekedéséhez szükséges túltelítettség kicsiny (e lapok környezetében a kristályfelület többi részén uralkodó viszonyokhoz képest) a folyadékáramlás gyenge volta miatt.

Bal I. fajta szfenoid *q* (011) a kevésbé nagy lapokkal kifejlődő, de majdnem mindig megjelelenő kristályalakok képviselője. Lapjai rendszerint igen fényesek, simák; jó tükrözésük miatt a *c* tengely számítására sokkal alkalmasabbak, mint a ferde véglapok és a IV. fajta szfenoidok. Olykor uralkodóan fejlődik ki s ilyenkor szokatlan 5- vagy 3-szögű, ikrek esetében pedig sajátságos 8-szögű táblák keletkezését idézi elő. Jobboldali párjánál sokkalta fontosabb és erősebb kifejlődésű, emezt mindenkor erősen túlszárnyalja, úgy hogy a kristályok hemimorf jellege nemvész el. Nemritkán csak egy lapja jelenik meg; ez a jelenség irdította *Wulffot* arra a föltevésre, hogy a szaccharóz a háromhajlású rendszer aszimmetriás osztályába tartozik és az olyan kristályok, amelyeken *q* mégis két lappal lép fel, tulajdonképpen ikrek egy második ikertörvény szerint. A lapok hiányos megjelenése azonban nem oly ritka jelenség más anyagoknál is, ezért nem lehet ok az alacsonyabb szimmetria megállapítására.

Jobb I. fajta szfenoid, *q'* (011) ritkán lép fel s akkor sem mindig teljes lapszámmal. Lapjainak gyakran görbe voltát már fölfedezője, *Wulff* (28) hangsúlyozza; a szomszédos *o'* (111) és *w'* (111) lapokkal hajlik össze. Amikor ezek a formák hiányoznak, elég sima, jól tükröző lapokat képez.

Bal mellő IV. fajta szfenoid *o* (111) már *Hankel* figyelmét fölkelte. Lapjai kicsinyek, de szépen fejlettek; ritkán érnek el

* Különb a vonalak oly rövidek és vastagok, hogy (410) és (210) között bármely indexű lapnak megfelelhetnek.

közepes nagyságot. Néha csak egyik lapja fejlődik ki. Jobboldali párja o' (111) *Wulff* óta ismeretes; ez ritkán lép fel, lapjai gyakran görbültek.

A bal és jobb hátsó IV. fajta szfenoid, w ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) ill. w' (111) igen ritkán jelenik meg, különösen a jobboldalon. Mindkét forma apró lapokat képez s ezek olykor görbültek. Nem ritkán csak egyik lap fejlődik ki.

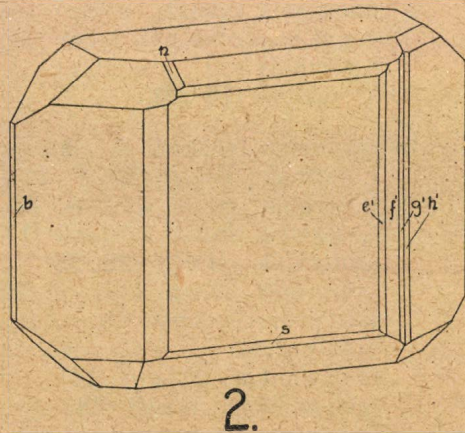
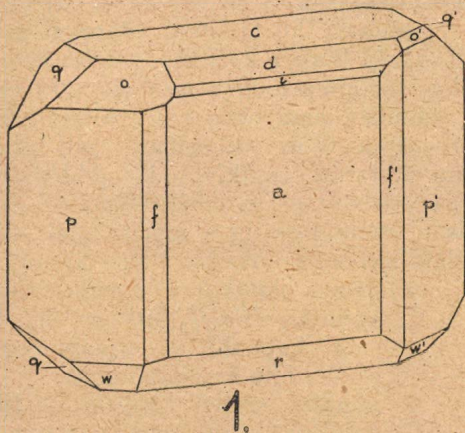
A felsorolt kristályalakok kombinációját az 1. rajzban mutatjuk be. Bizonytalan kristályalakok a következők.

A II. véglapot b (010) *Wulff* észlelte, mikor legömbölyített kandiszkristályokat cukoroldatban kinövesztett. Minthogy számos növesztési kísérletben nem sikerült ezt a formát megkapnom, sem az általam átvizsgált nagyszámú készítmény egyik kristályán sem fordult elő, ezt a formát a kétesek közé kell sorolni. Valószínűnek látszik az a feltevés, hogy az edény fala, vagy más kristály érintkezése miatt növekedés közben a bal póluson kristálylapnak látszó felület alakult ki. Ez annál könnyebb, mert a kristályok többnyire a bal pólussal nőnek fel; ilyenkor lehetségesé válik a bal póluson egy sima felnövési felület keletkezése, anélkül, hogy az valóságos kristálytani sík lenne. Szögméréssel kellett volna meggyőződnie *Wulff*-nak arról, hogy ez tényleg kristálylap-e.

Schaaf egy meredekebb hátsó véglapot figyelt meg.

Wulff is észlelte kandiszon meg egy csehországi utóterméken és $2d'$ -vel jelölte, ami a (201) indexnek felel meg (a rajz is megközelíti ezt az indexet). *Wulff* itt ismét egy új kristályalakot határoz meg a lapszögek ismerete nélkül. Ugyanő említ egy még meredekebb hátsó ferde véglapot is és md' -vel jelöli; ennek indexe a rajz vonalainak nagyfokú ingadozása miatt közelítőleg sem határozható meg. Mindkét levezetett hátsó ferde véglap a későbbi irodalomból hiányzik s így ezek teljesen bizonytalanok.

A szerző (18) által megfigyelt e' (410), g' (530) és h' (320)



formák is bizonytalanok, mert csak egy-egy lapjuk jelent meg s ez is görbült. Ugyanigy kell elbírálnunk az n (13.1.13) formát, amelyet káliumkarbonát jelenlétében képződött cukorkristályokon a d (101) forma balfelé kiszélesedő és begörbülő végén, az elmosódó reflexnek egy élesebb pontja gyanánt figyeltem meg (21).

A 2. rajz a bizonytalan kristályalakokat is feltünteti az összes biztos formákkal együtt, csupán a meghatározatlan indexű md' forma hiányzik. Figyelemre és elismerésre méltó, hogy Wulff — tisztán csak a zónakötelék alapján — mennyi, addig a cukornál ismeretlen kristályformát határozott meg helyesen. A továbbiakban csak a 15 biztos kristályalakokkal fogunk foglalkozni.

A nádcukor kristályalaktana.

Az alaktani statisztika alapját képező anyag legnagyobb részét szerző dolgozatai (18—25) szolgáltatják, mert a régebbi kutatók nem terjeszkedtek ki a mai értelemben vett morfológiai vizsgálatokra. Hogy azonban e szerzők vizsgálta rendkívül becses anyagot mégis értékesíthessük, a szöveg és a rajzok egybevetése által igyekeztünk a legvalószínűbb alaktani adatokat megszerkeszteni. A legelső szerzők (Hankel, Wolff) közleményei kizárólag csak kristálygeometriai adatokat tartalmaznak, a morfológiára egyáltalán nem terjeszkednek ki; ez azonban nem okoz nagy hiányt, mert egyrészt ők csak kandiszt vizsgáltak (s ez akkoriban csak finomított levekből készült, tehát nem mutatott rendkívüli kifejlődést), másrészt nem közlik a kristályok eredetét és az előállításukhoz használt levek minőségét, származását, enélkül pedig a morfológiai adatok nem hasznosíthatók. Vizsgálatainkban a következő kristályanyag adatait dolgoztuk fel:

a) tiszta oldatból v. iparilag tiszta levekből („finomítványok“):	
kandisz, Wulff (28) (szöveg, 2—3. rajz, egybevetve a kopenhágai egyetem gyűjteményében levő W. féle kristályokkal)	1 minta
kandisz, szerző vizsgálatai (18, 20, 22, 24, 25)	9 „
kandisz, szerző nem közölt vizsgálatai	3 „
finomított kristály, szerző vizsgálatai (22, 24, 25)	16 „
finomított kristály, szerző nem közölt adatai	1 „
vegytisztá oldatból, labor. készítmény (20)	1 „
legömbölyített kristályok tiszta oldatban kinövesztve (18, 20)	1 „
	<hr/>
b) cukorrépa-levekből és -szirupokból:	32 minta
I. termék, Wulff (28) 8—9. rajz	1 minta
I. termék, szerző közlése (23)	47 „
I. termék, szerző közlései (19, 22, 25)	14 „
utótermék, Wulff (28, 29)	5 „
utótermék, szerző közlései (22, 25)	2 „
szirupvezetékekben stb. lerakódott krist. (19, 22, 25)	4 „
kihűlt gyári levekből levált kristályok (19)	2 „
melaszecukor, Schaaf (14)	2 „
melaszecukor, Wulff (28)	2 „
	<hr/>
	79 minta

c) cukornád-levelekből és -szirupokból:

I. termék, szerző vizsgálatai (24, 25)	21 minta
utótermék, szerző vizsgálatai (25)	8 „
kandisz, szerző vizsgálatai (25)	2 „
	<hr/> 31 minta

Ez a kristályanyag — összesen 142 előfordulás — nem mondható dúsának; számos olyan cukorkristály nem szerepel benne, amely ritkábban fellépő körülményekből származik és szokatlan kifejlődésű. Így például némely, *Wulff*-tól lerajzolt különös kifejlődésű kristály (amely a szöveg és rajzok hiányossága miatt nem értékelhető ki), másrészt a juharcukor, cirokcukor és nipah- (pálma-) cukor; ezekről az irodalomban még nem is jelent meg kristálytani adat. Ezt a körülményt tekintetbe kell venni az eredmények mérlegelésénél. Mindamellett a vizsgált anyag eléggé terjedelmes és eléggé távoleső helyekről származik ahhoz, hogy a nyert adatokat mint igen valószínű középértékeket megközelítően általános érvényűeknek fogadjassuk el.

A tizenöt biztos kristályalak lelőhelyi elterjedtségi száma (a felsorolt 142 előfordulásra, mint „lelőhelyre” számítva) a következő:

p' (110)	F = 100.0		w (1 $\bar{1}\bar{1}$)	F = 8.8	
a (100)	98.9		q' (011)	6.7	
p (1 $\bar{1}$ 0)	98.9	} jellegzetes vezéralakok	f' (210)	3.1	} egyéni alakok
e (001)	98.7		w' (1 $\bar{1}\bar{1}$)	3.1	
r (10 $\bar{1}$)	97.4		f (2 $\bar{1}$ 0)	2.1	
q (0 $\bar{1}$ 1)	95.0		o' (111)	2.1	
d (101)	72.3..jell. mellékalak		i (201)	0.4	
o (1 $\bar{1}\bar{1}$)	37.7..j. különl. alak				

Az egyes kristályalakoknak fentebb vázolt szerepe híven tükröződik vissza a lelőhelyi elterjedtségi számokban. *Niggli* (10) az elterjedtségi szám nagysága szerint öt fokozatot különböztet meg:

1. fokú elterjedtség F = 100—70 jellegzetes vezéralakok,
2. „ „ 70—40 „ mellékalakok,
3. „ „ 40—25 „ különleges alakok,
4. „ „ 25—10 „ kiegészítő alakok,
5. „ „ 10—0 egyéni alakok.

A határok nem merevek, hanem a vizsgált anyag sajátosságai szerint eltolhatók. A nádcukor esetében pl. a *d* (101) formát, amely semmiesetre sem tartozik a vezéralakok közé, már a mellékalakokhoz soroljuk. A szacharóznál kevés alak tartozik a 2—4. elterjedtségi fokba, a többiek felerészben a vezér-, felerészben az egyéni alakok fokozatába esnek. Ennek a sajátos jelenségnek az a következménye, hogy a nádcukor kristálytípusokban (amelyeket a jellegzetes alakok kifejlődése dönt el) aránylag szegény. Egy másik következmény — az előbbivel szoros kapcsolatban — az, hogy a legdúsabb összalakzatokban az összes vezéralakok fellépnek és változatosságot csak többnyire alárendelten kifejlett egyéni alakok hoznak.

A kristályalakok összalakzati elterjedtsége a vizsgált anyagon előfordult valamennyi összalakzatra vonatkoztatva a következő:

p' (110)	P = 100.0	} jellegzetes vezéralakok	w (111)	P = 29.5	jell. különl. a.
a (100)	95.5		q' (011)	20.5	jell. kieg alak
p (110)	95.5		f' (210)	9.1	} egyéni alakok
r (101)	81.8		w' (111)	6.8	
c (001)	79.5		f (210)	6.8	
q (011)	68.2	} jellegzetes mellékalakok	o' (111)	4.5	
d (101)	56.9		i (201)	4.5	
o (111)	54.5				

(Folytatása következik.)

Könyvismertetések.

Bruno Lange: Kolorimetrische Analyse, mit besonderer Berücksichtigung der lichtelektrischen Kolorimetrie. XX + 446 lap. Verlag Chemie G. M. B. H., Berlin, 1941. RM. 10'50.

A koloriméteres mennyiségi meghatározások az utolsó évtizedben nagy jelentőségre tettek szert, mert az abszolút kolorimétriás módszerek bevezetése feleslegessé tették az összehasonlító oldatok alkalmazását és a mérési pontosság tetemesen megnövekedett.

A szerző — aki a fényelektromos koloriméter megalkotásával nagy érdemeket szerzett — a bevezető részben (1–63. l.) nagyon röviden ismerteti a kolorimétriát célját, alaptörvényeit és a látómezős készülékeket. Ezután hosszasan ismerteti a fényelektromos készülékeket, azoknak alkalmazási módjait és a mérés kivitelét. A könyv II. részében a szakirodalomban megjelent koloriméteres módszereket gyűjtötte össze és pedig a szervetlen anyagok (64–302. l.) és a szerves anyagok (303–338. l.) meghatározására alkalmas módszereket, ezt követőleg (339–366. l.) a kolorimétriának a kémiai-fizikai mérésekhez alkalmas eljárásait, a következő fejezetben (367–425. l.) az orvos-vegytani és biológiai koloriméteres módokat, végül (426–436. l.) az élelmiszer-kémia néhány eljárását ismerteti.

A könyv II. része nagy gonddal van összeállítva és tartalmazza a folyóiratokban megjelent koloriméteres meghatározási módokat csaknem kivétel nélkül. Nagyon dicséretes, hogy a szerző mindenhol utalást ad az eredeti közleményre is. A könyv e része nagyon részletes a pontos leírásokat tartalmaz, úgyhogy laboratóriumi segédkönyvnek használható.

A könyv első részét kissé bővebben kellett volna megírni, márcsak azért is, mert ez az első részletes munka, mely a kolorimétriát tárgyalja. Nagyon rövid és vázlatos a kolorimétriát alaptörvényeiről szóló fejezet és hiányzik belőle, hogy miképp lehet a Lambert-Beer törvény érvényességéről meggyőződni. A látómezős kolorimétriával a szerző nagyon mostohán bánt. Az összehasonlító oldattal használható valódi kolorimétereket, azoknak fajtáit úgyszólván meg sem említi, a Dubosq-féle készülékről közölt ábra pedig a legősibb típus, amilyent ma csak régi intézetek lomtárában lehet találni. Érdekes lett volna a Thiel-féle eljárásról és szürke oldatról részletesebben megemlékezni, úgy szintén a Zeiss-féle Pulfrich-fotométerről is. Teljesen megfélekezett a szerző a Leitz-féle „Leifo“-ról. Annál részletesebben tárgyalja természetesen a szerző a fényelektromos fotométert, hiszen a módszer kialakítása az ő nevéhez fűződik.

Nagyon örvendetes, hogy ez a könyv megjelent és az irodalomban szét-szört sok értékes módszer így összegyűjtve könnyen hozzáférhető.

Plank Jenő.

Hugo Sirk: Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker.

VIII + 270 lap. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden. 1941.

A jelenleg második kiadásban megjelenő könyv egyes fejezeteinek felépítésénél a szerző azt az elvet követi, mely szerint az infinitezimális számítás fogalmi először természettudományi, elsősorban a kémia köréből vett feladatokból kiindulva ismerttetendő. Ezeket követi az általános matematikai fogalom tárgyalása.

A feladatok kidolgozása — különösen kezdetben — oly részletes, hogy a kezdő számára is fennakadás nélkül követhető. A könyvben tárgyalt feladatok nagy része természetesen nem új, azonban egyes részek, így a görbementi integrál tárgyalása és a Poiseuille-képlet levezetése eredetinek és egyszerűnek mondhatók. A könyv végén lévő függelék az olvasót igyekszik átsegíteni azokon a nehézségeken, melyeket az elemi algebrai és trigonometriai ismeretek hiánya okozhat.

A szerző egy külön fejezetben — és másutt is — foglalkozik általános függvénytani fogalmakkal: konvergencia, folytonosság és differenciálhatósággal. Ezen részletekről a legenyhébb megállapítás az, hogy kihagyásuk a könyvnek határozottan előnyére válna. A Schrödinger-féle hullámegyenlet tárgyalása szerintünk messze túlhaladja a könyv olvasóinak igényeit.

Egybevetve a fenti megállapításokat, a könyv olyanok számára, akik a precíziós matematika kényesebb fogalmai iránt nem érdeklődnek és az azokra vonatkozó részleteket nem olvassák igen alkalmas segédeszköz lehet az infinitezimális számítás technikájának elsajátításához.

Dr. Egerváry Jenő.

Erich Müller: Die elektrometrische (potentiometrische) Massanalyse.

VI. kiadás. XX + 294 lap. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden u., Leipzig. 1942. Kötve RM. 12.

Amikor egy könyv eléri a hatodik kiadását az mindig annak a jele, hogy az jó és szükség van rá. Talán furcsán hangzik az utóbbi kijelentés, hiszen a potenciometria nem annyira fontos része a kémiának. Mivel azonban sok mennyiségi meghatározást csak így, vagy könnyebben lehet így elvégezni, a módszer állandóan fejlődik és a meghatározási módok száma állandóan növekszik, ezért szükséges volt új kiadást készíteni és jól ismert szerzője feladatának megint oly remekül felelt meg mint eddig.

Az elektrométeres térfogatos elemzés csak úgy végezhető értelemmel, ha az elmélettel tisztában vagyunk. Ezt a szerző is szem előtt tartotta, amikor könyvének első részében (1–71. l.) az elméletet világította meg. Itt minden körülményre tér ki, úgy hogy ennek a résznek tanulmányozásával teljesen megértheti és megtanulhatja a titrálási módot olyan vegyész is, aki addig nem foglalkozott azzal. A II. rész. (71–109. l.) a titrálás kiviteli módjait tárgyalja, a III. rész (110–283. l.) részletes leírását tartalmazza a különböző meghatározási módoknak. Itt a kivitel pontos leírását adja a szerző és megjelöli a forrásmunkákat is. Ezeken kívül minden fejezet elején irodalmi összefoglalást ad a szerző a tárgyalt kérdésekkel bővebben foglalkozó munkák felsorolásával. Nagyon megkönnyíti a könyv használatát az, hogy a XII–XX. lapon táblázatosan állította össze a szerző a meghatározási módokat és mellé a lapszámot.

A kellemes betűforma, tiszta nyomás és a könyv kiállítása a kiadónak dicséretére válik.

Plank Jenő.

Dipl.-Ing. F. Wecke: Zement. (Technische Fortschrittsberichte Bd. 25.)

II. kiadás XII + 214 lap. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden u., Leipzig. 1942. Fűzve RM. 9.

Nehéz feladatra vállalkozott a szerző, amikor a cementgyártás fejlődését ilyen kis terjedelmű munkában megírta. A kitűzött célt mégis elérte, bár hihetetlen anyagot kellett feldolgoznia és sok (96) — néha egész oldalt elfoglaló — ábrával megvilágítani a szöveget. Az újabb megfigyeléseket, gyártási mozzanatok röviden leírta, néha csak éppen megemlítette, de gondoskodott arról, hogy az

érdeklődő a szakirodalomban megtalálhassa a kérdést bővebben tárgyaló munkát. Így összesűríteni a cementekről való ismereteket csak az képes, aki a gyártás legkisebb részletét is tökéletesen ismeri.

A szerző a cement fogalom meghatározását, azután a portlandcement nyersanyagainak előfordulását és előkészítését (termelés, szárítás, aprítás, keverés), az égetést és annak különböző kivitelét adja. A hőgazdálkodásnak, amin a gyártás gazdaságossága első sorban múlik, külön fejezetet szentel. A kiegészített cementtrög (klinker) őrlésével külön nem foglalkozik, mert az őrlő, szítáló és fajtázó eljárásokat már a nyersanyagokkal kapcsolatban tárgyalta, de annál inkább foglalkozik a klinker tulajdonságaival és szerkezetének felderítésével. E fejezetet kiegészíti a kész cement megvizsgálására szolgáló szabványos gépek és eljárások leírása. Foglalkozik ezután a különleges cementfajtákkal (vasportlandcement, nagyolvasztó- és bauxitcement) majd rövid gazdasági és statisztikai összefoglalást ad. Az irodalmi utalások, képletjegyzék, név- és tárgymutató utáni függelék a német szabvány (DIN 1164) előírásait tartalmazza.

Plank Jenő.

**Jelentés a Kir. Magyar Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának
1942. évi január hó 21-én, február hó 24-én és április hó 28-án tartott
322., 323. és 324. üléséről.**

322. *Doby Géza* elnök üdvözölte a szakosztály tagjait és a megjelent nagyszámú vendéget, majd német nyelven üdvözölte az előadót *dr. phil. és dr. chem. h. c. Lepsius Richárd* urat, a Fachgruppe für Chemie der Kunststoffe im Verein Deutscher Chemiker vezetőjét és felkérte „Die makromolekulare Strukturforchung in der modernen Chemie“ c. előadásának megtartására. Az előadó a műanyagok különböző csoportjainak kémiai összetételét, gyártását és alkalmazhatóságát ismertette, számos műanyagból készült tárgyat mutatott be és rámutatott ezeknek gazdasági fontosságára. A nagy érdeklődéssel kísért előadás után *Doby Géza* elnök köszönetet mondott az előadónak és az ülést berekesztette.

323. *Doby Géza* elnök az ülést megnyitotta, üdvözölte a megjelenteket és felkérte *Friedl Gusztávot* „A kémia szerepe a növényvédelemben“ c. előadásának megtartására. Ezután *vitéz Lányi Béla* tartott előadást „A budapesti források nehézviz tartalmáról“. *Vastagh Gábor* hozzászólása után *Zemplén Géza, Bognár Rezső* és *Farkas Lóránt* „A Sophora japonica L. két új izoflavon-glükozidjáról“ c. munkájáról tartott előadást *Bognár Rezső*. Elnök az előadóknak köszönetet mondott az érdekes előadásokért és az ülést bezárta.

324. Az ülés megnyitása után *Buzágh Aladár* „A kolloid oldatok állandóságára és a gélszerkezetre vonatkozó kutatásaim“ címen tartott előadást. *Doby Géza* elnök hozzászólása és az előadó válasza után *Papp Szilárd* „A szabad szénsav pontos meghatározása új korrekciós értékek felhasználása által“ c. előadását tartotta meg és ezzel az ülés véget ért.

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratot kat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le a félv egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefeleenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszővegezés nélkül.**

Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen-nyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi nyilv. r. tanárhoz küldendők (Budapest, XI. Szent Gellért tér 4.).

A Chemiai Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünet kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvastatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendszer tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

szerint félóránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék

Felelős szerkesztő és a kiadásért felelős: DR. PLANK JENŐ.
BUZÁROVITS GUSZTÁV KÖNYVNYOMDÁJA ESZTERGOM.
Felelős nyomdatulajdonos: PHILIPP JÓZSEF.

404

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIAI SZAKOSZTÁLYA

DOBY GÉZA
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BINDER-KOTRBA GÉZA CSÜRÖS ZOLTÁN MAUTHNER NÁNDOR
SZÉKI TIBOR VARGA JÓZSEF ZEMPLÉN GÉZA
BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1942. MÁJUS—JÚNIUS

XLVIII. ÉVFOLYAM. 5—6. FÜZET

BUDAPEST
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1942

TARTALOM.

	Oldal
<i>Dr. vitéz Lányi Béla és dr. Arató József: Budapesti gyógyforrások</i>	
nehézvíz tartalma	73
— Zusammenfassung	76
<i>Vavrinecz Gábor: A szaccharóz összefoglaló kristálytana. (Folytatás)</i> .	77
<i>B. Pogány Éva: Néhány elektrolit szolvatációjáról</i>	85
— Über die Solvation einiger Elektrolyte	103
<i>Jelentés a szakosztály üléseiről</i>	104

Budapesti gyógyforrások nehézvíz tartalma.¹

Dr. vitéz Lányi Béla és [†] dr. Arató József-től.

Érk. 1942. VI. 15.

A nehézvíz kutatásának igen kifejlett módszerei alapján vettük vizsgálat alá budapesti gyógyforrásainkat. A meghatározásokhoz két eljárást használtunk, melyek közül az egyik a víznek *Lewis*²-féle elektrolizises dúsításán, a másik pedig *Richards* és *Schiple*³-féle úszóval való sűrűség meghatározásán alapult.

A *Lewis*-eljáráshoz 20—25 liter vizet vasretortából lepárolunk, a párlat maradékait 240°—250°-ra hevítjük fel, hogy a száradó sókban lekött víz is átmenjen. A párlatot nátriumhidroxiddal lúgosítjuk, azután termosztátban elhelyezett nagyobb méretű próbacsövekben vasdrót elektródok között bontjuk. A fogyó vizet naponta többször kell utána pótolni, fenntartva az oldatnak kb. 0.8 normalitását.

Elektrolízis alatt a D₂O nagyrésze visszamarad, emiatt a dúsított víz sűrűsége nagyobb lesz mint az eredeti vízé volt. A dúsított víznek előkészítése a sűrűségméréshez nagyjából azonos azzal a móddal, melyet az úszóval való sűrűségmérésnél fogunk leírni.

Az elektrolízissel elért dúsítás arányát a *Lewis*-féle táblázat alapján logaritmikus összefüggés mutatja, mely szerint

$$\log \frac{X_1}{X_1^0} = \alpha \log \frac{X_2}{X_2^0}$$

ahol X_1^0 a kezdeti hidrogén, — X_1 az elektrolízis valamely szakában jelenlévő hidrogén mennyisége, X_2^0 a kezdeti deuterium, — X_2 pedig az elektrolízisnek előbb említett szakában jelenlévő deuterium mennyisége.

A dúsítást előírások edényekben, — áramsűrűséggel, — vas elektródokkal végezve, α értékének 5-ös tényezőt kell beírunk.

Az összehasonlítandó vizek közül legalább az egyiknek abszolút értékben ismernünk kellene a deutérium tartalmát. Ilyen meghatározáshoz való eszközünk nincsen, tehát elfogadtuk — amit különben sok ilyen irányú kutatás is megerősít — hogy az eloszlási törvényeknek hódolva a légkörből származó csapadékvíz, vagy a kontinensek nagy folyóinak vizei 0.02%-nyi D₂O-t tartalmaznak. Ezen az alapon a kellőképpen sűrített vizet lehet a *Landolt-Börnstein* táblázatok alapján térfogat meghatározásokra felhasználni.

¹ Előadásra került a kémiai szakosztály 323. ülésén.

² *Lewis*: Journ. Chem. Phys. 1. 341. (1933.)

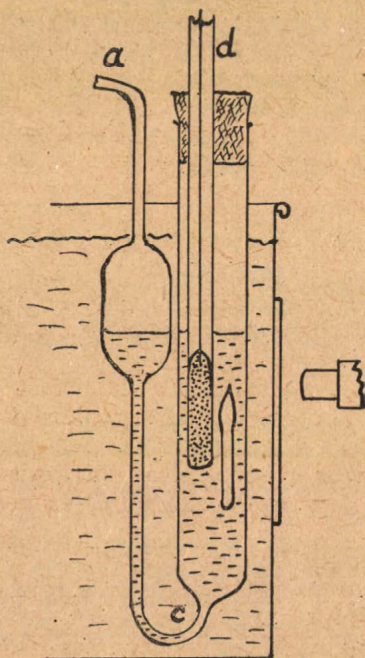
³ *Richards and Schiple*: Journ. Am. Chem. Soc. 34. 599. (1912.)

Ha tehát a Duna vizét elektrolizissal dúsitjuk, 20°-on mért fajsúlya 0·9982-ről felemelkedik 0·9983-ra (10-szeres dúsitásnál), 0·9990-ra (100-szoros dúsitásnál). A jelentkező fajsúlyváltozás tehát már közönséges viszonyoknál is jól mérhető.

A gyógyforrásvizek és dunavíz közötti esetleges különbségek kimutatása miatt a fajsúlymérést kívánatos hat tizedes jegyre elvégezni. Ezért jenai eszköz-üvegből kb. 110 ml-es Sprengelt készítettünk. (Két hajszálcsove 0·6 mm átmérőjű volt, egyik végét pedig 0·1 mm átmérőre húztuk ki.) Tértfogatbeállításnál a termosztát hőfokát $\frac{1}{100}$ fokon belül tartottuk, olyan $\frac{1}{100}$ fokra osztott Beckmann rendszerű hőmérővel, melyen a 0° C jelölés után a hajszálcso kitégült, úgy hogy néhány cm-re a nullfok után 18°–20°-ig valódi értékekben lehetett a hőmérsékletet leolvasni. (Egy foknak megfelelő hosszúság ~ 100 mm-t tett ki.) A százhőfok középértékét a hajszálcso mellé erősített külön hőmérő mérte. A piknométer üvegsúlya ~ 55g.

Úszóval való sűrűség mérésnél nem kell az elektrolizises dúsitás, mert a módszer közvetlenül $\pm 2 \cdot 10^{-7}$ g/ml pontosságot minden nehézség nélkül elérhetővé tesz, tehát a mért fajsúlyból közvetlenül számíthatjuk a nehézvíz tartalmát. Ilyen vizsgálathoz kb. 1 liternyi vizet — később leírt módon tisztítunk.

Az úszó jenai eszköz-üvegből készült. A térfogatát és súlyát úgy alakítjuk, hogy 20°-on ússzék a desztillált vízben. Néhány hétig 200° és 20° között váltakozó hőmérsékleten tartva térfogata állandóvá válik.



A sűrűségmérést egyideig *H. J. Emeléus* és munkatársai⁴ eljárása szerint végeztük, légszivattyúval gáz-talanított vízben, keverésre magát a hőmérőt használva. Rövidesen kitűnt — amit különben a leírásból előre is lehetett gondolni —, hogy a víz felett az ott leírt eszközökkel gázmentes teret nem tarthatunk, ennek következtében a mérendő víz lassan levegőt nyel el, a konstans úsztatási hőmérséklet 3–4 órai figyelés után áll elő, mert a levegő abszorpció következtében a folyadék fajsúlya lassan változik.

Ezt a dolgozási módot abban hagytuk, könnyebbé tettük az összehasonlító méréseket a következőképen.

A vízmintát nem légtelenítettük, keverésre pedig az éppen átbuborékoló levegőt használtuk fel. 10 mm-es barométer változásnál az elnyelt levegő okozta fajsúlyváltozást az úszó nem érzí.

⁴ *Emeléus és öt munkatársa*: Journ. of the Chem. Soc. London 1934. 1207. „The Isotopic Ratio in Hydrogen: A General Survey by Precise Density Comparisons upon Water from Various Sources.”

Mérőberendezésünket az 1. ábra mutatja. $300 \times 300 \times 300$ mm-es külméretű termosztát két szemben lévő oldalán 60×150 mm méretű üvegablak van, melyen át mikroszkóppal figyeljük az úszó csúcsát. (Az okulárban 100 beosztásos leolvásó mezővel.) A hőszabályzó szerkezet 20° körül $1/1000$ foknyi pontosságú beállítást lehetővé tesz. A mérőedényre kapcsolunk a -nál — buborékoló üvegszűrő közbeiktatásával — egy gumilabda fűjtatót, mely c -nél benyomott buborékokkal összekeveri a vizet. d $1/1000$ fokra osztott Beckmann hőmérő (egy foknyi értékű beosztása 30 cm), mely gondosan zsirtalanított és vízben kiáztatott ónpapírral takart parafadugóval lazán illik a mérőedénybe. A termosztát vizét $1/100$ fokra osztott közönséges Beckmann hőmérő mutatja.

Észlelésre kerül kb. 200 cm^3 -nyi víz.

Fajsúlyméréskor elvileg addig változtatjuk a termosztát hőfokát, a mérendő vizet levegővel keverve, amíg azt a hőmérsékletet el nem értük, melynél az úszó a folyadék bármelyik szintjében egyhelyben mozdulatlanul marad. Ez volna az „úszási hőmérséklet“. Ennél a hőfoknál egyezik az úszó súlya a helyére érő víz súlyával. Standard dunavíznél az egyik úszónk 20.088°C valódi fok, vagy 0.689° Beckmann osztásrésznél úszott. Ha valamelyik másfajta vízben több a D_2O tartalom, akkor ez a víz nagyobb fajsúlyú, tehát ezen a hőmérsékleten az úszó nem maradhat meg a folyadéknak valamely belső szintjében, hanem megindul felfelé. A víz hőfokát emelni kell, hogy az úszó ismét nyugalomba maradhasson, tehát a magasabb „úszási hőmérséklet“ magasabb D_2O tartalomra mutatna.

A tényleges méréseknél az úszóknak teljes nyugalmi helyzetét csak rendkívül hosszúságú várakozás árán lehet előállítani. Az úszáshoz közel álló hőmérsékleteken az úszó vagy lassan és egyenletesen süllyed vagy emelkedik, percenként 1—2 mm-nyi utat tesz meg. Az úszó sebességét (mm pro perc) és a hőmérsékletet észleljük, azután a hőfokot 1—2 ezredfokkal változtatva ismét sebességmérést végezve többször előállítjuk úgy az emelkedő, mint a süllyedő úszómozgást és ebből rajzban szerkesztjük meg az „úszás hőmérsékletét“. (Függőleges rendező a hőmérséklet, vízszintes rendező a süllyedés és az emelkedés sebessége.)

Kísérleteinkben az irányváltozás előállítása $1/1000^\circ$ -nyi hőmérséklet csökkentés- vagy növeléssel $1/4$ óra alatt lehetséges volt, míg *Emelés* és társai módszere alapján sokszor félóra alatt sem sikerült.

Egy kísérleti sorozat 4—5 óra alatt kb. 8—10 hőmérsékleti adatot ad, melyek 0.003° -nál nagyobb kiugró értéket gyakorlatlan kísérletezőnél sem mutatnak.

A víz előkészítése külön jeni eszköz-üvegből előállított, csiszolatokkal illesztett lombik-, deflegmátor-, visszacsepegtető hűtő- és desztilláló hűtőből álló eszközök voltak.

A tisztítás egyes szakaszai a következők:

1. Desztillálás lúgos KMnO_4 -ról közönséges módon, vas retortából 200° -ra kimelegített száraz maradékkal.

2. Az összegyűjtött párlatot deflegmátor és visszacsepegtető hűtő segítségével kb. 2 órán át lúgos KMnO_4 -el főzzük,

3. a hűtőt átfordítva ugyanebből a berendezésből szárazmardékig párolunk és ezt a párlatot

4. kvarc csőben 800°-ra hevített rézoxidon oxigén áramban átgőzölve a szerves anyagok utolsó nyomaitól tisztítjuk meg.

5. A deflegmátorban lévő jenai eszköz-üveg cső darabokat cseppfogónak felhasználva a víz $\frac{9}{10}$ -ét előzetesen jól kigőzölt szedőbe hajtjuk át, miáltal mérésre alkalmas vízhez jutunk.

Altalános módszer az eszközök kitisztítására, hogy az összes edényeket és készülékeket 70–80° meleg konc. salétromsav és brómsav keverékében áztatjuk, (a hőmérőt szobahőfokú savkeverékben) az eszközöket eszközüvegből készített cseppfogókkal ellátott forraló szerkezetek felett 2–3 órányi gőzöléssel szabadítjuk meg a savnyomoktól. A hőmérőket gőzölni nem lehet, ezeket az 1–5 pontban ismertetett módon szervesanyagoktól mentesített vízben váltogatva áztatjuk, éjjelen át.

Mérésre kerültek:

1. Erzsébet sósfürdő XVI. kút

2. Juventus forrás

3. Hungária forrás

4. Szt. Lukács forrás

5. Városligeti régi artézi forrás

6. Mértékadó (standard) víznek a budapesti vízvezetéki víz, mely 1935. novemberétől 1936. májusáig több ízben vizsgálva, „úszási hőmérsékletét” vagy ami ezzel egyértelmű nehézvíz tartalmát nem változtatta.

Az első három és a vízvezetéki vizet Lewis módszerével kezdtük vizsgálni, 1936. februárjában tértünk át az úszatási módszerre, mellyel valamennyi vizet újra mértünk.

A Lewis módszer szerinti meghatározások néhány tized százaléknyi szórást mutattak, ami a körülbelül 25-szörös bekonzentrálás miatt természetesnek vehető érték.

Az úszatási módszerrel azonban $\frac{1}{1000}$ fokon túlmenő különbségeket nem sikerült találnunk, ezért kimondhatjuk azt, hogy a hat fajta vizsgált víz deuteriumoxid tartalomban egymástól a mérési hiba határain belül nem különbözik.

Zusammenfassung.

Es wurden einige Heilwasserquellen aus Budapest, nach der elektrolytischen Konzentrierungsmethode — mit Pyknometer und Flotationsverfahren auf D_2O untersucht. (1. Erzsébet Salzbad, Brunnen XVI. 2. Juventus-, 3. Hungaria-, 4. Sankt Lukács-, 5. Széchenyi Quellen.) Als Bezugswasser wurde Donauwasser benutzt, dessen D_2O — Gehalt zwischen 1935. November bis 1936. Mai gleich war.

Sämtliche Heilwasser zeigten abgesehen von den Versuchsfehlern genau den selben D_2O gehalt — wie das Donauwasser.

A szaccharóz összefoglaló kristályalaktana.

Írta: Vavrinecz Gábor.

(Folytatás.)

A formák megoszlása az elterjedtségi fokok közt egyenletesebb, bár itt is a szélső fokozatok a leggazdagabbak kristályalakokban, a középső pedig legszegényebb. A kétfajta elterjedtségi szám között közelítő párhuzamosság állapítható meg természetesen, amely azonban nincsen kivételek nélkül. Gyakoribb kristályalakoknál a lelőhelyi elterjedtség többnyire nagyobb, mint az összalakzati. Ugyanis aránylag több olyan összalakzat van, amelyen ezek a formák hiányoznak, mint olyan lelőhely, amelyen a gyakori formák ne lépnének fel. A közepes gyakoriságú és a ritkább kristályalakoknál a helyzet fordított: ezek rendszerint csak egy-két előfordulásban („lelőhelyen“) szerepelnek, tehát lelőhelyi elterjedtségük kicsiny, de előfordulási helyükön több összalakzatban vesznek részt, ezért kombinációs elterjedtségük nagyobb. Ennek az ellentétes viselkedésnek kiegyenlítésére *Holzgang* (9) e két elterjedtségi szám középértékét veszi s ezt közepes elterjedtségnek (mittlere Persistenz) nevezi: $M = \frac{F+P}{2}$. A közepes elterjedtségi szám a lelőhelyi és az összalakzati elterjedtség sajátosságainak és esetleges kiugrásainak nincs annyira alávetve s ezért a kristályalakok fontosságáról hívebb képet ad. A szaccharóz kristályalakjainak közepes elterjedtségi számai a következők:

$p' (110) M = 100.0$			$w (1\bar{1}\bar{1}) M = 19.1$		
$a (100)$	97.2	} jellegzetes vezéralakok	$q' (011)$	13.6	} jell. kieg. a. } egyéni alakok
$p (1\bar{1}0)$	97.2		$f' (210)$	6.1	
$r (10\bar{1})$	89.6		$w' (11\bar{1})$	5.0	
$c (001)$	89.1		$f (2\bar{1}0)$	4.5	
$q (0\bar{1}1)$	81.6		$o' (111)$	3.3	
$d (101)$	64.6	} jellegzetes mellékalakok	$i (201)$	2.5	
$o (111)$	46.1				

Ez a sorrend és az elterjedtségi fokozat adja vissza leghelyesebben a tényleges viszonyokat. $p' (110)$ forma kivétel nélkül minden kristályon megjelenik, mert sem $f' (210)$, sem pedig $q' (011)$, $o' (111)$ vagy $w' (1\bar{1}\bar{1})$ alárendeltebb voltak miatt nem képesek szerepét, a kristály jobb pólusának befejezését átvenni; ezért elterjedtségi száma 100. A bal póluson ugyanez a szerepe a $p (1\bar{1}0)$ -nek, de nem oly kizárólagosan, mert $q (0\bar{1}1)$ vagy $f 2\bar{1}0$ magában vagy más alakokkal egyetemben helyettesítheti. Ezért p elterjedtsége kisebb, mint p' -é. Vele azonos értékű száma van a -nak (100), amely egy-két kivétellel mindig uralkodó forma. A nyílt prizmaöv betetézését váltakozva teljesítő $c (001)$ és $r (10\bar{1})$ fontossága egyforma. A $q (0\bar{1}1)$ még a vezetőalakokhoz tartozik, jóllehet sokszor igen kis lapokkal, sőt néha csak egy lappal lép fel.

A jellegzetes mellékalakok közül d (101) gyakoribb, o ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) ritkább; mindkét forma főleg ikreken lép előtérbe. Csak elvétve fejlődnek ki annyira, hogy a habitust döntően befolyásolják. Jellegzetes különleges alakok a nádcukor kristályalakjai között nincsenek. A kiegészítő és az egyéni alakok közötti átmenet nem éles, mert egyrészt w ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), q' (011) és f' (210) szerepe alig emelkedik w' ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) és o' (111) szerepe fölé, másrészt f ($2\bar{1}\bar{0}$) habitus-meghatározó súllyal is léphet fel és a bal pólus lezárásánál p -t, a második legfontosabb kristályformát teljesen visszaszoríthatja.

A *Goldschmidt*-féle nagysági számnál (G = Grössezahl, 6) a helyi gyakoriságot és a kristályalak lapjának nagyságát vesszük tekintetbe, amikor az uralkodó formákat háromszoros, a közepesen fejletteket kétszeres, az alárendelteket pedig egyszeres súllyal számítjuk: $g = 3r + 2s + t$; ennek értékét százalékos alapra hozva kapjuk a viszonylagos nagysági számot: $G = 100 \cdot \frac{g}{3n}$. Ezekben a képletekben r , s és t azon esetek száma, amelyekben a kristályalak uralkodón, közepesen ill. alárendelten fejlődött ki; n az összes megvizsgált kristályok száma. Ha a kristályforma minden kristályon előfordult, akkor $n = r + s + t$, ellenkező esetben nagyobb.

Minthogy az egyes kristályalakok nem mindig lépnek fel teljes lapszámmal, a nagysági számban ezt is célszerű figyelembe venni. E célra a nagysági számot a következőképen módosítottam:

$$g' = 3r' + 2s' + t' \quad \text{és} \quad G' = 100 \cdot \frac{g'}{3nk};$$

itt n a megvizsgált kristályok száma, k a kristályalak lapjainak teljes száma, r' , s' és t' pedig a kristályalak uralkodón, közepesen ill. alárendelten kifejlődött lapjainak száma. A nádcukor kristályalakjainak nagysági számai — az összes előfordulásokon megállapítottak középértékében — ezek:

	G	G'		G	G'
a (100)	97.1	97.1	q' (011)	1.6	1.4
p' (110)	83.0	83.0	w ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	1.4	1.2
c (001)	61.2	61.2	f' (210)	1.3	0.8
p ($\bar{1}\bar{1}\bar{0}$)	58.2	57.8	f ($2\bar{1}\bar{0}$)	0.4	0.4
r ($10\bar{1}$)	55.4	55.2	w' ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	0.17	0.17
q ($0\bar{1}\bar{1}$)	29.4	28.8	o' (111)	0.08	0.08
d (101)	25.5	24.5	i (201)	0.07	0.04
o ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	6.5	6.1			

Az első, ami itt feltűnik, az a (100) előugrása a p' elé, amit egyrészt a gyakori táblás habitussal járó uralkodó kifejlődés, másrészt a prizmák gyakori elkeskenyedése (különösen ikreken) hoz magával. A kétféle nagysági szám különbsége a kristályalakok hiányos lapszámmal való fellépésének fokmérője. Amint az adatokból kiolvasható, a d (101), q ($0\bar{1}\bar{1}$) és f' (210) a legerősebben, i (201), r ($10\bar{1}$), q' (011) és w ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) kisebb mértékben hajlamosak arra, hogy csak

egy lappal fejlődjenek ki; a p ($1\bar{1}0$) egy-egy lapja az ikerösszenövés által tűnik el.

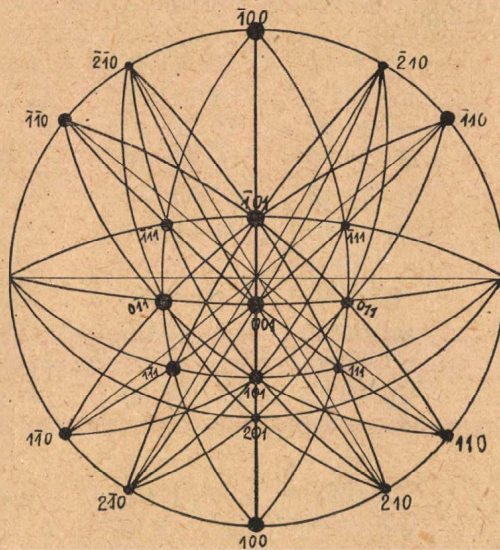
Az övek.

A kristályövek (zónák) között ugyanolyan rangsort állíthatunk fel, mint a kristályalakok között; ennek mérőszáma az övfontosság (Gewicht der Zone, *Parker*, 18. 114):

$$Z = \sum_1^n [k \cdot M],$$

ahol k a kristályalak e zónában fekvő lapjainak száma, M a közepes elterjedtsége; az összegezést ki kell terjeszteni a zónába tartozó összes kristályalakokra. Az övfontosságban tehát a kristályalakok, ill. lapok száma és fontossága egyaránt kifejezésre jut s ezért sokkal jellemzőbb adat az öv fontosságára, mint pusztán az övben fekvő lapok vagy kristályalakok száma.

Az öveket a kristály gömbi vetítésénél körívek ábrázolják, amelyek bizonyos esetben magát a teljes kört vagy ennek át-mérőjét képezik. A nádcukor kristályain megállapítható öveket a 3. rajzban ábrázoltuk; az övek jellemző adatai a következők:



3. rajz.

elnevezés	övinde	benne szereplő kristályalakok	kr.-alakok száma	lapok száma	övfontosság Z
1. főöv	[010]	<i>aider</i>	5	10	686.0
2. „	[001]	<i>afpp'f'</i>	5	10	610.0
1. melléköv	[111]	<i>pqrp'q'</i>	5	6	471.6
2. „	[110]	<i>pocw'p'o'w</i>	7	8	448.9
3. „	[111]	<i>pqdq'p'</i>	5	6	421.6
4. „	[100]	<i>qcq'</i>	3	6	379.6
5. „	[011]	<i>aoqw'q'o'</i>	7	8	363.1
6. „	[121]	<i>forf'o'</i>	5	6	239.2
7. „	[101]	<i>odo'</i>	3	6	228.0
8. „	[101]	<i>wrw'</i>	3	6	227.4
9. „	[121]	<i>fdw'f'w</i>	5	6	163.9
10. „	[122]	<i>fiq'f'q</i>	5	6	110.8

A főövek erősen kiemelkednek és elkülönülnek a mellékövek sorától, nemcsak az övfontosság, hanem a bennük fekvő lapok száma által is. A főöveket két tulajdonság jellemzi általában: 1. sok nagy elterjedtségű alakot tartalmaznak, 2. a lapok lehetőleg egyenletesen vannak elosztva. Az első feltételt vizsgálva azt találjuk, hogy míg a főövekben 4 ill. 3 jellegzetes vezér- és mellékalak foglal helyet, addig a mellékövekben rendre 4, 4, 3, 2, 3, 2, 2, 1, 1, 1 található; itt tehát a törvényszerűség csak a legelsőrendű övekkel való összehasonlításban érvényes. Ha azonban nem a kristályalakoknak, hanem az övben helyetfoglaló lapjaiknak számát vesszük tekintetbe, más képet kapunk; a főövekben 8 ill. 6, a mellékövekben 5, 5, 5, 4, 4, 3, 4, 2, 2, 1 lapja van a jellegzetes vezér- és mellékalakoknak. A A második feltétel kielégítésére nézve alábbi szögtáblázat nyújt szögadatokat:

1. főöv	2. főöv	1. melléköv	2. melléköv
ai 34°34'	af 31°23'	pq 52°02'	pó 37°57'
id 11 32	fp 19 17	qr 54 32	oc 43 54
dc 30 59	pp 78 40	rp' 73 26	cw' 53 01
cr 39 40	pf 19 17		w'p' 45 08
ra 63 15	fa 31 23		
3. melléköv	4. melléköv	5. melléköv	6. melléköv
pq 66°20'	qc 41°05'	ao 54°21'	fo 38°47'
qd 49 45	cq' 41 05	oq 25 57	or 73 51
dp' 63 55	q'q' 97 50	qw 30 17	rf' 67 22
		wa 69 25	
7. melléköv	8. melléköv	9. melléköv	10. melléköv
od 32°48'	wr 38°37'	fd 53°42'	fi 42°41
do' 32 48	rw' 38 37	dw' 75 01	iq' 58 36
o'o' 114 24	w'w' 102 46	w'f' 51 17	q'f 78 41

A lapok megoszlásának egyenetlen volta nagyjából minden zónában megállapítható, a kirivóbb egyenetlenségek kétségtől a hátsóbb mellékövekben fordulnak elő. A szögek egyenetlen megoszlása a nádcukor általános formaszegénységének következménye, amely miatt az egyes övekre kevés kristályalak jut. Másképpen van ez olyan kristályfajoknál, amelyeken nem 15, hanem sokkal több (pl. a pyritnél 459) kristályalak fordul elő.

Az övek fontossága az általuk kitüntetett iránynak, az övten-gelynek, mint kristálytani vektornak jelentőségét is elárulja. A két főöv tengelye a kristálytani *b* ill. *c* tengely, kiváltságos fejlődési irányok. Külső körülmények határozzák meg, hogy egymással egyen-súlyban hatnak-e, vagy egyiknek befolyása érvényesül a kristály fejlődésénél. Első esetben kapjuk az *a* (100) szerint táblás kristályo-kat, másokban pedig a *b* vagy *c* tengely szerint megnyult oszlopo-kat, tüket.

Miként a lapok gyakorisága ill. elterjedtsége az öv fontosságát határozza meg, azonképen fordítva, az övekben elfoglalt helyzet a lapok elterjedőképességét is döntően befolyásolja. Ez kitűnik ebből a kis táblázatból, amelyben az egyes kristályalakokat abból a szempontból állítottuk össze, hogy azok hány övben szerepelnek:

kristályalak	hány övben szerepel:		
	főöv	melléköv	összesen
a (100)	2	1	3
c (001)	1	3	4
p ($\bar{1}10$) és p' (110)	1	3	4
d (101)	1	3	4
r ($10\bar{1}$)	1	3	4
f ($2\bar{1}0$) és f' (210)	1	3	4
q ($0\bar{1}1$) és q' (011)	—	5	5
o ($1\bar{1}1$) és o' (111)	—	4	4
w ($1\bar{1}1$) és w' ($11\bar{1}$)	—	4	4
i (201)	1	1	2

A jellegzetes vezér- és mellékalakok a fő- és mellékövekben egyaránt fellépnek. Az a (100) nemcsak itt szerepel első helyen, hanem nagysági száma is legnagyobb; minthogy egyetlen hasadási irány és ikersík is, ez az alak fontosságban kiemelkedik a többi közül, még ha elterjedési száma nem is a legnagyobb. Érdekes, hogy a q ($0\bar{1}1$) vezéralak létre csak a mellékövekben szerepel, de ott a legnagyobb szerepet játsza.

A két főöv közül a második kivétel nélkül minden összalakzatban kialakul; az első igen ritkán hiányzik. A mellékövek közül mindig kifejlődik egyik-másik, rendszerint több is.

Összalakzatok (kombinációk).

A nádcukor 15 kristályalakja nem képezhet tetszés szerint kombinációkat. Az egyhajlású rendszer minden kristályformája nyílt alak, azaz önmagában nem zár körül véges anyagi testet. Az 1. főöv alakjaiból álló nyílt összalakzatot a b tengelyt metsző lapok zárhatják be, tehát mindkét póluson fel kell lépnie legalább egy szfenoidnak. A 2. főzóna (prizmák öve) önmagában végtelen oszlopot képez a c tengely szerint, ezt tehát a c tengelyt metsző kristályalakok zárják be; ezt a szerepet legtöbbször a c (001) vagy r ($10\bar{1}$) véglapok töltik be, de betölthetik az I. vagy IV. fajta szfenoidok is. Tényleg a q ($0\bar{1}1$) egy esetben fel is lép a prizmaöv önálló lezárója gyanánt. Ez a körülmény okozza, hogy a nádcukor lehetséges összalakzatainak száma nem egyezik a matematikai lehetőségek számával, hanem kisebb annál. Még inkább kisebbedik, ha tekintetbe vesszük hogy a p' (110) — elterjedtsége 100 lévén — minden összalakzatnak elmaradhatatlan tagja, s ezért csak a p' tartalmú, zárt kombinációkat vesszük lehetségesnek. Alábbi összeállítás a számított és lehetséges összalakzatok számát mutatja be:

1 alakból számított	15, lehetséges	0, azaz	0.0 %
2	105	3	2.9
3	455	41	9.0
4	1365	260	19.0
5	3003	882	29.4
6	5005	2002	40.0
7	6435	2919	45.4
8	6435	3432	53.3
9	5005	2968	59.3
10	3003	2006	66.8
11	1365	1001	73.4
12	455	364	80.0
13	105	89	84.8
14	15	14	93.3
15	1	1	100.0
Összesen	$2^{15}-1=32767$	15982	48.77 %

A vizsgálat alapját képező 142 előfordulásból származó cukor-kristályokon eddig talált összalakzatok száma sokkal kevesebb, amint a III. táblázatból kitűnik. E táblázatban az általános, valamint az egyszerű és kristályalakokra külön is meghatározott lelőhelyi elterjedtséget, továbbá a lelőhelyek fenti három csoportjára vonatkoztatott elterjedtséget is közöljük. Gyümölcslevegekben (18), szerves oldószerekben (21), továbbá különböző oldat-társakat tartalmazó oldatokban (20) képződött cukorkristályokon még ezek az összalakzatok is fellépnek: 5 alakból *acpp'd*, 6 alakból *acpp'dq* és *acpp'do*, 7 alakból *acpp'rqq'*, 10 alakból *acpp'f'drqq'o*. Az összalakzatok száma összesen:

kristályalakok száma:	a vizsgált 142 mintán:	a többivel együtt:
4	5	5
5	7	8
6	6	8
7	8	9
8	7	7
9	7	7
10	1	2
11	1	1
12	1	1
13	1	1
összesen	44	49

A nádcukor kristályain eddig meghatározott összalakzatok száma ezek szerint a lehetségeseknek csupán 0.31 %-a. Ez a viszonylagos kombináció-szegénység általános jelenség; más kristályfajoknál is megállapítható (11₉₃), hogy a tényleg előforduló összalakzatok távolról sem merítik ki a kombinálódásban rejlő lehetőségeket. Ez a kristályalakok különböző gyakoriságának és elterjedtségének a következménye.

III. táblázat. A szaccharóz kristályain előforduló összalakzatok és ezeknek elterjedtségi számai.

Kristályalakok száma és megnevezése	Lelőhelyi elterjedtség			Paragenetikai elterjedtség		
	általános F _k	egyszerű kristályokon F _k	ikerkristályokon F _k	finomítványokon F _k ^{fin.}	répatermékeken F _k ^{r.}	nádtérmékeken F _k ^{n.}
4 acpp'	1.9	1.5	0.5	3.1	2.5	—
app'r	3.8	3.9	0.5	—	11.4	—
app'q	0.4	0.4	0.5	—	1.3	—
afp'q	1.1	1.1	1.8	—	—	3.2
cpp'r	1.1	1.1	—	—	—	3.2
5 acpp'r	26.9	19.6	17.1	12.5	39.2	29.0
acpp'q	2.9	3.0	—	3.1	2.5	3.2
acpp'o	0.4	—	0.5	—	1.3	—
acfp'q	1.1	1.1	1.8	—	—	3.2
app'dr	0.4	—	0.5	—	1.3	—
app'rq	1.7	1.7	—	—	5.1	—
cpp'rq	1.5	1.5	1.8	—	1.3	3.2
6 acpp'dr	53.0	32.6	63.2	62.5	77.2	19.4
acpp'rq	58.6	57.4	20.8	28.1	67.1	80.6
acpp'ro	0.4	—	0.5	—	1.3	—
acpp'qo	0.4	0.4	—	—	1.3	—
app'dro	0.8	—	0.9	—	2.5	—
app'rqw	0.4	0.4	—	—	1.3	—
7 acpp'drq	54.1	48.2	26.9	50.0	67.1	45.2
acpp'dro	20.9	1.5	28.6	12.5	40.5	9.7
acpp'drw	0.4	—	0.5	—	1.3	—
acpp'dqo	1.5	2.1	0.5	3.1	1.3	—
acpp'rqo	6.3	5.3	0.5	9.4	6.3	3.2
acpp'rqw	0.4	0.4	—	—	1.3	—
acpp'row	1.1	1.1	—	—	—	3.2
app'drqo	1.5	—	2.2	—	1.3	3.2
8 acpp'drqq'	1.0	1.0	—	3.1	—	—
acpp'drqo	18.6	13.6	19.7	21.9	24.1	9.7
acpp'drqw	1.0	—	2.1	3.1	—	—
acpp'drq'o	1.5	—	2.5	3.1	1.3	—
acpp'drow	2.5	1.1	2.5	3.1	1.3	3.2
acpp'rqow	0.4	0.4	0.5	—	1.3	—
app'driqo	0.4	—	0.5	—	1.3	—
9 acpp'f'drqq'	1.0	1.0	—	3.1	—	—
acpp'f'drqo	2.1	1.0	2.1	6.2	—	—
acpp'f'drow	1.0	—	2.1	3.1	—	—
acpp'driqo	0.4	—	0.5	—	1.3	—
acpp'drqq'o	3.1	3.1	—	9.4	—	—
acpp'drqow	5.0	3.6	2.2	9.4	2.5	3.2
acpp'drq'ow	1.0	—	2.1	3.1	—	—
10 acpp'drqq'ow	2.1	2.1	—	6.2	—	—
11 acpp'f'drqq'ow'	1.0	1.0	—	3.1	—	—
12 acpp'drqq'oo'ww'	2.1	2.1	—	6.2	—	—
13 acpp'fdrqq'oo'ww'	1.0	1.0	—	3.1	—	—

Az összalakzatok során végigtekintve, szembetűnik néhány kristályalaknak állandó, ill. majdnem állandó jelenléte; ezek a legnagyobb (90—100) összalakzati elterjedtséggel bíró alakok. Jelenlétük a kombinációkban annyira jellegzetes és megszokott, hogy az őket nélkülöző kombinációk ritkán fordulnak elő; számuk csak 12, lelőhelyi elterjedtségük pedig 2% alatt marad. A legtöbb összalakzat úgy tevődik össze, hogy e négy legelterjedtebb kristályalakhoz (*acpp'*) társulnak a többiek, még pedig elsősorban a többi vezér- és mellékalak, azután a többiek közül néhány. A jellegzetes mellékalakok is fellépnek az összalakzatok többségében, a ritkábbak azonban már csak kisebb jelentőségű összalakzatokban lehetők fel. A III. táblázatból kitűnik még egyrészt, hogy a kombinációk nagyobb számát a különleges-, kiegészítő- és egyéni alakok váltakozó, ill. egymással változtatatosan társuló fellépése hozta létre, másrészt az, hogy a különleges, kiegészítő és (főleg) az egyéni alakok sohasem jelennek meg mind egyszerre. S ez az oka, hogy a lehetséges legdúsabb összalakzatok (14—15 alakkal) nem fordulnak elő. A lehetséges összalakzatok száma 8 kristályalaknál a legnagyobb, ezzel szemben a megfigyeltéké 7 alaknál tetőz s aztán rohamosan csökken. A legritkább kristályalakok jobbára csak a formadúsabb kombinációkban lépnek fel.

Az összalakzatokat az általános lelőhelyi elterjedtség alapján a következő elterjedtségi fokozatokba sorolhatjuk:

- | | | |
|----------------------|--------------|-----------------------------------|
| 1. fokú elterjedtség | $F_k = > 50$ | uralkodó összalakzatok, számuk 3, |
| 2. " " | 50—10 | gyakori " " 3, |
| 3. " " | 10—2 | ritka " " 8, |
| 4. " " | 2—0 | egyéni " " 30. |

Ez a csoportosítás, melyet a szerző 1933-ban ajánlott (21) nem merev; határai, miként a kristályalakok elterjedtségi fokozatainál, a kristályfaj sajátosságainak megfelelően eltolhatók (erre különösen kevés-számú lelőhely esetében lehet szükség). A cukorkristályok összalakzatai közül csak kevés tartozik az uralkodó és gyakori kombinációk közé, a legtöbb csak helyi jelentőségű. A ritka és egyéni összalakzatok általában kétfélék: 1. egy jellegzetes vezér- vagy mellékalak hiányzik, 2. ritka (egyéni vagy kiegészítő) kristályalak fordul elő. Mindkét esetben a ritkaságot éppen a reá jellemző tulajdonság idézi elő.

Övek szerepe az összalakzatokban. A fővek majdnem minden összalakzatban megtalálhatók. Az 1. főv két összalakzatnál (*app'q* és *afp'q*) hiányzik, de a 2. fővön kivétel nélkül minden eddig észlelt kombinációban legalább két kristályalakkal szerepel. Tehát két igen ritka összalakzat kivételével mindkét főv állandó jelenléte megállapítható a cukorkristályokon. A mellékövek szintén meglehetősen elterjedtek. Az 1. melléköv például az összes kombinációban fellép, mert a hozzá tartozó formák közül a *pp'*, *p'q* vagy *p'r* kettős valamelyike mindig kifejlődik. A 2. melléköv kialakulásához elegendő a *pp'* vagy *cp'* kettős és ezért ez csak az *afp'q* összalakzathoz hiányzik. A 3. mellékövhöz is elegendő a *p* vagy *p'* mellett *q* vagy *d* fellépése, így ez is majdnem minden összalakzaton kimutatható. A 4. melléköv alakjai közül kettő, a *c* és *q* megint a legelterjedtebb for-

mák közül valók, tehát csak azokról a kombinációkról hiányzik, amelyeken sem q , sem c nem fordul elő, azaz a kombinációk 37 %-áról. Az 5. mellékszóna a félprizmák kivételével az összes szfenoidokat tartalmazza s ezek bármelyikének kifejlődése az I. véglap a mellett biztosítja az öv jelenlétét. Minthogy pedig a szfenoidok közül a q igen elterjedt, már e forma által is az összalakzatok 63 %-án kimutatható; több összalakzat van még, amelyeken q hiányzik, de o , w , q' fellépése biztosíthatja e zóna fellépését. A 6. mellékvég megjelenéséhez már o és r fellépése elegendő; o helyett vagy mellett az f is biztosítja e zónát. A 7. és 8. mellékszóna jelenlétét az o ill. a ritkább w forma fellépése határozza meg d ill. r jelenlétében; ezek tehát azok az övek, amelyek aránylag ritkábban figyelhetők meg. Bár a 9. mellékvég d és w' fellépése biztosítja, tulajdonképen az f forma kifejlődése jellemzi s ad neki értelmet. A 10. mellékvégben két magasabb indexű kristályalak, az f és i szerepel, de már f ill. f' és q vagy q' megjelenése is elegendő e zóna megállapításához.

(Folytatása következik.)

Néhány elektrolit szolvatációjáról.

B. Pogány Évá-tól.

Bevezetés.

Számos tapasztalat utal arra, hogy az ionok mind vizes, mind nem vizes oldataikban hidrát illetve szolvátburokkal vannak körülvéve és elmozduláskor e hidrát-, illetve szolvátburokkal együtt vándorolnak. A hidratációra *Kohlrausch*¹ vezetőképességi vizsgálatainak eredményei szolgáltatottak először támpontot. Ezekből az tűnt ki, hogy a víz belső sűrűlődésének hőmérsékleti koefficiense közel egyenlő az ionok híg oldatban észlelt vezetőképességének hőmérsékleti koefficiensével, ami azzal magyarázható, hogy az ionok elmozdulásakor vízmolekulák sűrűlnek egymáshoz. Ezenkívül a hidratációt, illetve szolvatációt más kísérleti tények is alátámasztják. Így például az a tapasztalat, hogy az alkáli fémek ionjainak mozgékonyasága növekvő atomtérfogattal nő,² bár az ionok mozgékonyasága az ionok sugarával fordítva arányos. E jelenség úgy magyarázható, hogy az elektrosztatikus térerősség a kisebb ion közelében nagyobb lévén, a kisebb ion több vízmolekulát tud megkötni. Fontos bizonyíték volt a hidratációra az a jelenség is, hogy egyenlő nagyságú, de különböző töltésű ionok, mint például Fe^{++} és Fe^{+++} , Mn^{++} és Mn^{+++} , FeCN''' és FeCN'''' ionok mozgékonyasága közelítőleg egyenlő, holott a nagyobb töltésűnek nagyobb sebességgel kellene mozognia.³ Nyilvánvaló tehát, hogy a nagyobb töltésű ion több oldószermolekulát köt meg, mint a kisebb töltésű, miáltal térfogata nagyobb, mozgékonyasága pedig kisebb lesz.

¹ Pogg. Ann. 154. 228. Wied. Ann. 6. 207. W. Nernst: Theoretische Chemie. XV. Aufl. 448.

² Nernst: Theoretische Chemie. loc. cit.

³ G. v. Hevesy, Jahrbuch f. Radioakt. u. Elektr. 11. 419. és 13. 271.

A hidratációs jelenségeknél használt elnevezéseket *Ulich*⁴ munkássága tette egyértelművé. *Ulich* hidratáción illetve szolvatáción az ion és oldószermolekulák között fennálló összes kölcsönhatást érti. Ez két részből tevődik össze: a kémiai és a fizikai szolvatációból. Az előbbi az ion és a közvetlen közelében lévő oldószermolekulák, az utóbbi pedig az ion és a tőle távolabb lévő oldószermolekulák közötti kölcsönhatást jelenti. Ezek szerint a kémiai hidratációs illetve szolvatációs szám (röviden *hidratációs*, illetve *szolvatációs szám*) az ion által megkötött oldószermolekulák számát adja. A további szolvatációban, vagyis a fizikai szolvatációban résztvevő molekulák száma az ionra nem jellemző, mert ezt a kísérleti feltételek korlátozzák, minthogy az ion erőhatása a távolsággal asszimptotikusan csökken zérusig.

Az ionhidratáció kísérleti meghatározására az első elgondolás *Nernst*től⁵ származik. E szerint az elektrolit-oldathoz valamilyen indifferens nemelektrolitot, — összehasonlító anyagot — adunk, mely áram hatására nem vándorol. Ha az egyik ion több vízmolekulát köt meg, mint a másik, akkor elektroliziskor nemcsak a sónak, hanem a víznek a nemelektrolitre vonatkoztatott koncentrációja is megváltozik az anód illetve a katódterben. Ugyanis ha 96500 coulomb elektromos mennyiség halad át az oldaton és a kation átviteli számát n_k -val az 1 mól kationhoz kötött vízmolekulák számát pedig h_k -val jelöljük, akkor a kationok $n_k h_k$ mól vizet szállítanak a katódhoz. Ugyanezen idő alatt pedig $n_a h_a$ mól vizet visznek az anionok az anódhoz, ha n_a az anion átviteli számát, h_a pedig az 1 mól anionhoz kötött vízmolekulák számát jelenti. Azt a vízmennyiséget mólokban, mely binár elektrolitnál 96500 coulomb áthaladása közben, az anód illetve a katód körüli oldatban mint vízmennyiség csökkenés illetve növekedés mutatkozik a $W = n_k h_k - n_a h_a$ -egyenlet adja meg, ahol W -t az elektrolit *relatív hidratációjának* nevezzük. Ebből az egyenletből, ha az egyik ion által megkötött vízmolekulák, vagyis az egyik ion hidratációs számát ismertnek vesszük, akkor kiszámíthatjuk a másik ion hidratációs számát is. *Nernst* és tanítványainak kísérletei a módszer pontatlansága miatt nem vezettek eredményre. *Buchböck*nek⁶ sikerült először az összehasonlító anyag módszerével kvantitatív eredményeket kapni a sósav relatív hidratációjára. *Washburn*⁷ más összehasonlító anyagot használva *Buchböck*kel közel megegyező eredményre jutott. *Remy*⁸ az összehasonlító anyagtól független metódust dolgozott ki a relatív hidratáció mérésére, az úgynevezett középpont rögzítési módszert, melynél az elektrolízisre szolgáló berendezést pergamentpapírral két részre osztotta és a vízátvitelt egy az elektródedényből kiinduló kapilláris csővön közvetlenül a térfogatváltozásból mérte. *Buchböck* és tanítványai, valamint *Remy* meghatározták több binár elektrolit relatív hidratációját és ezekből az egyes ionok hidratációs számát is kiszámították. Mégpedig *Buchböck* azon az alapon számolt, hogy a

⁴ H. Ulich, ZS. f. El. Chem. 1930. 497.

⁵ Handbuch f. Exp. Phys. Bd. XII. 1. T. 310.

⁶ G. Buchböck, ZS. f. phys. Chem. 55. 584. 1906.

⁷ E. W. Washburn, ZS. f. phys. Chem. 66. 549. 1909.

⁸ H. Remy, Vortschritte d. Chem. Bd. 19. H. 2. 1927.

hidrogén ion által megkötött vízmolekulák számát egynek, *Remy* pedig a nagy organikus ionok által megkötött vízmolekulák számát nullának tételezte fel. *Remy* és munkatársainak mérései nagyságrendileg megegyeznek *Buchböck* és munkatársainak méréseivel.

*Ulich*⁹ ionentropia változásból számította ki néhány ion hidratációs számát és ezeket jól egyezőnek találta az ettől teljesen független úton kapott ionmozgékonyságokból, úgyszintén az aktivitási anomáliákból és elektrostrikióból számított értékekkel. Ezek az értékek azonban a *Buchböck* és *Remy*-féle hidratációs számoknál jóval alacsonyabbak. *Ulich*¹⁰ szerint a *Remy*-féle hidratációs számok nem tisztán a kémiai hidratációt tüntetik fel. Ugyanis az ion elektrolízis közben mért relatív hidratációját nem csupán a kémiai hidratáció határozza meg, hanem az az áramlás is, amit az ion tisztán hidrodinamikai okoknál fogva maga körül létesít. *Buchböck* módszere *Remy*éhez áll közel, így *Ulich* feltevése természetesen erre is vonatkozik.

Látjuk tehát, hogy bár a hidrotációt bizonyító jelenségek már régen ismeretesek, mégis e problémáról az eddigi kutatások eredményei a mai napig sem nyújtanak tiszta képet. Hogy az elektrolíziskor mért relatív hidratációból kapott hidratációs számok nem csupán a kémiai hidratációt, vagyis az ion által közvetlenül megkötött vízmolekulák számát adják, hanem egyéb hatások is közre játszanak benne, azt *Hunyár A.*¹¹ eredményei is alátámasztják. *Hunyár* kísérletei *Buchböck* és tanítványainak¹² méréseiből indultak ki. *Buchböck* és tanítványai KCl-, LiCl-, HCl- és KBr-dal, valamint litumacetáttal végeztek kísérleteket, legtöbbször allilalkoholt használva összehasonlító anyag gyanánt, mivel úgy találták, hogy ez az összehasonlító anyag követelményeinek tökéletesen megfelel; áram hatására nem vándorol és koncentrációja igen nagy pontossággal határozható meg. *Hunyár* a KCl összes hidratációját diffúzió útján akarta megállapítani. A KCl diffúziójakor a K- és a Cl-ion, valamint az általuk megkötött víz is egyirányban vándorol. *Hunyár* diafragmával két részre osztott hengeres üvegedényben KCl-ot diffundáltatott, allilalkohol mint összehasonlító anyag jelenlétében. A készülék mindkét fele egyenlő koncentrációjú allilalkohol oldatot tartalmazott, azonkívül az egyik félben KCl is volt oldva. Abban a térfogatban, ahonnan a KCl eldiffundál, az ionok által magukkal vitt hidratvíz következtében, az allilalkohol koncentrációjának nőni, a másik térfogatban pedig ahová a KCl bediffundál, az allilalkohol koncentrációjának ugyanannyival csökkenni kellett volna. *Hunyár* kísérletei meglepő eredményre vezettek. Kiderült, hogy az allilalkohol együtt vándorol az ionokkal. A diffúziós készülék azon térfogatában, ahonnan a KCl eldiffundált, az allilalkohol koncentrációja csökkent, abban a térfogatban pedig, ahová a KCl bediffundált, az allilalkohol koncentrációja nőtt. Ez csak úgy lehetséges, ha az elektrolit az allilalkoholt nagyobb mértékben köti meg, mint a vizet, vagyis diffúzió közben

⁹ H. Ulich, loc. cit. és Hand u. Jahrbuch d. chem. Phys. Bd. 6. Abschn. II. B. 1.

¹⁰ H. Ulich, H. u. J.-buch d. chem. Phys. loc. cit. és ZS. f. phys. Chem. A. 168. 141.

¹¹ Hunyár A., Disszertáció. Budapest. 1938.

¹² Puhr R., Straub J. és Mérey K., Disszertációk. Budapest. 1923, 1923, 1926.

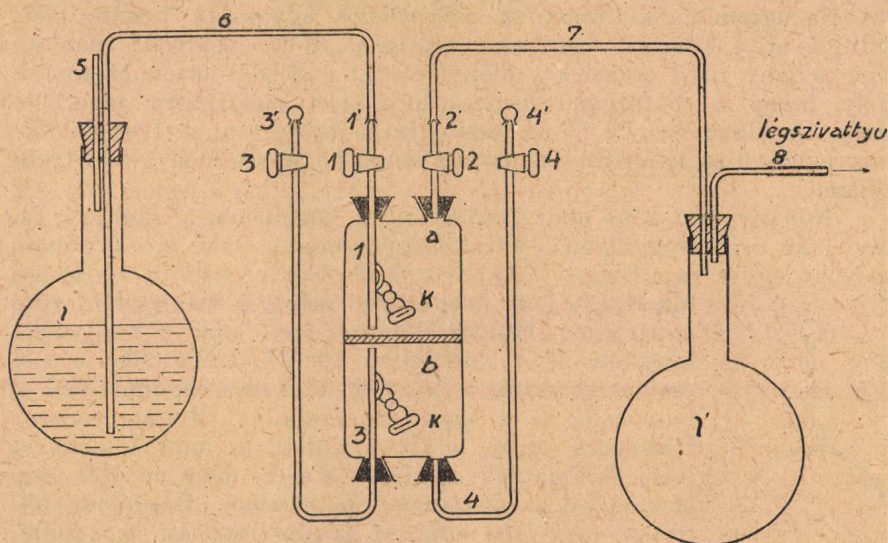
az elektrolit több allilalkoholmolekulát visz magával mint vízmolekulát, tehát jelen esetben a solvatáció nagyobb mértékű, mint a hidratáció. A vizes allilalkohol-oldat ugyanis a KCl-ra nézve mint oldószer-elegy szerepel, s az allilalkoholnak ionok által való megkötését solvatációnak tekinthetjük.

Ezen eredmény kapcsán felmerül az a kérdés, vajjon csak az allilalkohol hatására jön-e létre ily nagymérvű solvatáció, vagy más anyagoknál is észlelhető hasonló jelenség. Nem látszott érdektelennek megvizsgálni, hogy-e nagyfokú solvatáció létrejöttében van-e szerepe az allilalkoholban található kettőskötésnek vagy OH-gyöknek, továbbá hogyan alakul a solvatáció különböző nagyságú és különböző vegyértékű ionokon, s milyen egyéb körülmények vannak a solvatációra hatással. Ezeket a kérdéseket kívántam munkámban vizsgálat tárgyává tenni.

Kísérleti módszer.

A solvatáció vizsgálatára végzett kísérleteim lényege abban állt, hogy egy hengeres üvegedényben, melyet diafragma osztott két, körülbelül egyenlő részre, az egyik részből a másikba elektrolit diffundált. A diafragma Schott G₄ jelzésű üvegszűrőből készült, melynek pórusnagysága átlagosan 4–5 μ nagyságrendű, vagyis mintegy tízezerszer nagyobb a molekuláris méreteknél. Az elektrolit kezdeti koncentrációja az egyik részben mindenkor 1 mól/lit., a másikban nulla volt. Mindkét részben lévő oldatban az elektrolit mellett jelen volt a solvatációra vizsgálandó anyag is. Ennek kezdeti koncentrációja a két részben egyenlő volt. A solvatációra vizsgálandó anyagot, az egyszerűség kedvéért a következőkben továbbra is összehasonlító anyagnak fogom nevezni, bár ez az elnevezés nem felel meg teljesen a vizsgálandó anyag szerepének. A kísérleti oldat elektrolit és összehasonlító anyag koncentrációját meghatároztam a diffúzió előtt és a diffúzió után. Ha a készülék két része teljesen egyenlő térfogatú lett volna, akkor az egyik részben észlelt koncentrációcsökkenésnek egyenlőnek kellett volna lennie, a másik részben észlelt koncentrációnövekedéssel. Mivel azonban az edény két része nem volt teljesen egyenlő térfogatú, ezért, hogy a két térfogatban észlelt koncentrációváltozást össze lehessen hasonlítani, a koncentrációváltozást átszámítottam egyenlő térfogatra vonatkoztatva. Így, az átdiffundált elektrolit mennyiségéből és az összehasonlító anyagnak a készülék egyik részében észlelt koncentrációcsökkenéséből illetve a másik részében észlelt koncentrációnövekedéséből kiszámítottam, hogy 1 mól átdiffundált elektrolit, az adott körülmények között látszólag mennyi összehasonlító anyagot visz magával. Ez az érték természetesen nem adja meg a diffundáló elektrolit ionjaival solvatált anyag abszolút mennyiségét, mert kétségtelen, hogy a vizsgált hig oldatokban solvatáción kívül az ionok jelentékeny mértékben még hidratálva is vannak. A diffúzió folytán létrejött koncentrációváltozásból tehát csak azt lehet kiszámítani, hogy mólönként mennyivel több a solvatát alakjában átvitt összehasonlító anyag mennyisége, mint a hidratát alakjában átvitt vízé. E különbség hozza ugyanis létre az összehasonlító anyag észlelhető koncentrációváltozását.

Kísérleteimet, a *Hunyár* használta diffúziós készülékkel végeztem (1. ábra). Ez, mint már az előzőekben említettem, lényegében egy hengeres üvegedény, közepébe forrasztott üvegszűrővel, mely az edényt két, kb. egyenlő térfogatú részre osztja. Mind a felső, mind az alsó részt két csiszolat zárja, melyek csappal ellátott kapillárisban folytatódnak (1, 2, 3, 4). Az egyik kapilláriscső (1, 3) mindkét részben egészen a diafragmaig nyúlik, a másik, (2, 4) az edény belsejében nem folytatódik. A benyúló kapilláriscsőhöz forrasztott kis üveg-hurokról, platinaláncon függő, üvegsőbe forrasztott vasdrót lóg. Az egész készülék, termosztátban mágnespatkó két szára között foglal helyet. A mágnes elektromotor segítségével függőleges síkban mozgatva, a mágnes pólusaival az üvegsőbe forrasztott vasdrót is elmozog, és ily módon keveri a készülékben levő oldatot.



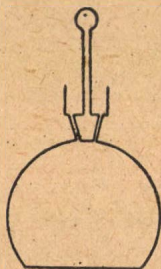
1. ábra.

A készülék két térfogatának pontos meghatározása céljából, a krómkénsavval zsírtalanított készüléket a kapillárisokkal együtt megtöltöttem desztillált vízzel és elzártam a csapokat, majd a 2-es csiszolatot kiemelve a felső térfogatból a vizet kiöntöttem egy pohárba és a hajlásokban tapadó cseppeket kirázva, súlyát táramérlegben lemérttem. Ezután a készüléket ismét megtöltöttem vízzel és az alsó térfogattal jártam el hasonló módon. Végül, egyszerre mértem meg a felső és alsó részből kiöntött víz súlyát, mindig úgy, hogy az egyik kiöntésekor a másik rész meg volt töltve. Ily módon a párhuzamos mérések 0.1 %-ra megegyeztek.

Minden kísérlet-sorozat előtt a készüléket gondosan átmostam. Első kísérleteimnél a készüléket krómkénsavval tisztítottam, később azonban ehelyett hidrogénperoxidos kénsavat alkalmaztam, melynek használata kényelmesebb volt. Ugyanis krómkénsav használatakor a

készülék üvegdiafragmája a krómionokat nagyon erősen adszorbeálja és ezek eltávolítása még jobban megnehezíti a készülék mosását. A hidrogénperoxidos kénsav használatánál ügyelni kellett arra, hogy a gázfejlődés túlságosan erős ne legyen, mert ez a diafragma részecskéinek letöredezését okozhatná. Ezután csapvízzel, majd desztillált vízzel mostam át a készüléket, és pedig addig hagytam a szűrőn keresztülfolyni a vizet, amíg az $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -tal már nem adott csapadékot. Ezután megtöltöttem a készüléket kb. két-háromszor olyan töménységű elektrolit oldattal, mint amilyennel (1 mólossal) a kísérletet végezni szándékoztam és egy napig ezzel az oldattal állni hagytam, majd kb. 1 mólos oldattal ismét átmostam a készüléket. Ezután az edénybe töltöttem az indítandó kísérletnek megfelelő oldatot. A készüléknek erre a körülményes mosására azért volt szükség, hogy az üvegdiafragma adszorbeációs egyensúlyba kerüljön az elektrolit ionjaival. Ha ugyanis a kísérletet az adszorbeációs egyensúly beállta előtt indítjuk el, a kísérlet végén az oldatban található elektrolit mennyisége néhány tized százalékos hiányt mutat a kezdeti értékhez képest, mely hiány a diafragmában adszorbeálódott elektrolitra vezethető vissza. A készüléket 25°C -os termosztátba helyeztem, melyet elektromos regulátor segítségével tartottam állandó hőmérsékleten $\pm 0.02^\circ\text{C}$ -os hibával.

Néhány órai állás után átszívattam a készüléken a kísérleti oldatot. Az 5-ös üvegcsővön (1 ábra) befűjva megtöltöttem a 6-os csövet, mely az egyes kapillárisra illő 1'-ös csiszolatban végződött, a kísérleti oldattal, a 8-as üvegcsővet pedig a vízlégszivattyúra kapcsoltam. Ezután előbb az 1-es, majd a 2-es csapot kinyitva az 1 lombikban lévő kísérleti oldat a 6-os csövön keresztül a készülék felső részébe, onnan a 7-es csövön át az 1' lombikba áramlott. Miután kétszer-háromszor annyi oldat áramlott át, mint amennyi a felső térfogatnak megfelel, a 2-es, majd az 1-es csap elzárásával az átszívást befejeztem. Hasonlóan töltöttem meg friss oldattal az alsó részt is. A kapillárisok nyitott végét megfelelő oldattal töltött kupakkal zártam le, hogy a csapok felett lévő kapillárisokba a termosztát vizéből szennyezés ne kerüljön. Végül pedig a záró csiszolatokat Krönig féle üvegkittel (4 rész



2. ábra.

kolofoniumgyanta, 1 rész paraffin) tömítettem, hogy a kétnapos kísérleti idő alatt a csiszolatokon keresztül az elektrolit és összehasonlító anyag a termosztát vizébe ne diffundálhasson és ily módon anyagvesztés ne álljon elő.

A diffúzió időtartama mindenkor két nap volt. Ugyanis ennyi idő alatt egyrészt elegendő elektrolit diffundál át ahhoz, hogy az összehasonlító anyag koncentrációjában előidézett változás elég nagy legyen, másrészt pedig kétnapos diffúziónál még elhanyagolhatóan kicsi az a hiba, amely onnan származik, hogy az összehasonlító anyag koncentrációjában előidézett változás koncentrációkülönbséget jelent és így bizonyos mennyiség belőle a kísérlet tartama alatt visszadiffundál.

Kísérlet végén, a készüléket a termosztátból kissé kiemelve a 2-es csiszolatot eltávolítottam, száraz pipettával az oldatot száraz,

csiszolt dugós üvegbe vittem át és helyébe másik oldatot töltöttem. A készüléket megfordítva az alsó térfogatóból hasonló módon vettem ki az oldatot.

Az összes használt oldatot kísérlet előtt vákuumban kiforraltam, hogy a kísérlet tartama alatt a készülékben buborék ne keletkezzék.

Ezen a helyen kívánom megjegyezni, hogy végeztem diafragma jelenléte nélkül is kísérleteket az Oeholm-féle készülékben annak igazolására, hogy az effektust nem a diafragma hozza létre. Ezekben a kísérletekben MgCl_2 diffundált, almasav, mint összehasonlító anyag jelenlétében. E célból az Oeholm-féle készülékbe 0.27 mol/lit. koncentrációjú almasav oldat alá olyan oldatot rétegeztem, mely 0.27 mol/lit. almasavon kívül 1 mol/lit. MgCl_2 -t is tartalmazott. Két napi diffúzió után a rétegeket a szokásos módon szétválasztottam és a koncentrációkat meghatároztam. E mérésekben, melyeknek pontossága jóval kisebb volt az általam használt módszerénél, kvalitatíve jól kimutatható, ugyanolyan irányú effektus jött létre, mint a többi kísérletnél.

Kísérleti anyagok és az anyagok kiválasztásának szempontjai.

Kísérleteimhez, elektrolit gyanánt KCl -, LiCl -, MgCl_2 -, BaCl_2 -ot, összehasonlító anyag gyanánt ecet-, propion-, vaj-, kroton-, borostyánkő-, alma- és citromsavat, ezenkívül allilalkoholt és nádeukrot használtam. Az anyagok Merck, Kahlbaum illetve Schuchardt legtisztább készítményei voltak.

Az előzőkben felsorolt anyagok kiválasztásánál a következő szempontok vezettek:

Mint már a bevezetésben említettem, kísérleteimben azt kívántam vizsgálni, hogy vajjon, különböző anyagok mutatnak-e az allilalkoholhoz hasonló szolvatációs effektust és szerepet játszik-e az allilalkohol nagyfokú szolvatációjánál az allilalkoholban levő kettőskötés, vagy hidroxilcsoport. Ezért célszerű lett volna egyrészt olyan egyenes szénláncú indifferent anyagokkal végezni kísérletet, melyek OH-csoportot tartalmaznak, de kettős kötést nem, másrészt olyanokkal, melyek kettőskötést tartalmaznak, de OH-csoportot nem. Ilyen anyagok az alkoholok és a telítetlen szénhidrogének. Azonban a kísérleteimben használt összehasonlító anyagnak három feltételt kellett kielégíteni: vízben jól oldódjék, ne legyen túlságosan illékony és koncentrációja nagy pontossággal (0.1%-on belül) legyen meghatározható. E három feltételnek az előbb említett anyagok nem felelnek meg, mivel az alkoholok koncentrációja elektrolit jelenlétében csak körülményesen és nem kielégítő pontossággal határozható meg, a telítetlen szénhidrogének pedig egyrészt illékonyak, másrészt vízben kevésbé oldódnak. Ezért választottam allilalkoholon kívül organikus savakat összehasonlító anyagnak, melyek az előbb említett feltételeknek megfelelnek. Igaz ugyan, hogy az organikus savak elektrolitek, de disszociációs állandójuk kicsi, vagyis igen gyenge savak és így tulajdonságaik közel állanak a nemelektrolitek tulajdonságaihoz. Mivel pedig kísérleteimben az összehasonlító anyag áram hatásának nincs kitéve, az organikus savakat ilyen körülmények között közelítőleg mint indifferent anyagokat foghatjuk fel.

Az organikus savak közül az előzőekben felsorolt okoknál fogva használtam telített egybázisú savakat (ecet-, propion-, vajsav), kétbázisú savat (borostyánkősav), kétbázisú oxisavat (almasav), hárombázisú oxisavat (citromsav) és telítetlen savat (krotonsav). Végül végeztem még kísérletet az előbbiektől eltérő szerkezetű, de sok hidroxilosoportot tartalmazó vegyülettel, nádcukorral is. Egybázisú oxisavat nem tudtam használni, mivel a propionsavnak megfelelő oxisav, a tejsav és a vajsavnak megfelelő oxisav, az oxivajsav, laktideket alkot, melyek vizes oldatban hidrolizálnak és ily módon kísérleti céljaimnak nem felelhettek meg. Célszerűnek látszott volna még dioxiborostyánkőssavval, vagyis borkőssavval is kísérletet végezni, azonban a LiCl kivételével az általam használt elektrolitek mellett a borkőssav oldékonysága nagyon csekély és így a mérések nem adtak volna összehasonlítható eredményt. Ugyanez okból nem végeztem BaCl_2 -dal borostyánkőssavas, almasavas és citromsavas kísérletet sem.

Az elektrolitek kiválasztásánál a következő szempontok vezettek: egyrészt olyan elektrolitekkel akartam kísérletet végezni, melyek kationjai azonos vegyértékűek, de különböző hidratációs számmal bírnak, másrészt olyanokkal, melyeknek kationjai közelítőleg azonos hidratációs számúak, de különböző vegyértékűek. Mint az I. táblázatból¹⁸ látható, az első kívánságnak eleget tesz a KCl és LiCl, valamint a BaCl_2 és MgCl_2 , a másodiknak a KCl és BaCl_2 , valamint a LiCl és MgCl_2 sópár.

I. Táblázat.

Kationok Anionok
hidratációs száma.

H ⁺	1·0	Cl ⁻	3·0
Li ⁺	12·6	Br ⁻	2·2
Na ⁺	8·4	J ⁻	3·7
K ⁺	4·0		
Mg ²⁺	13·3		
Ca ²⁺	10·0		

Az igen kis hidratációs számmal bíró H-ion által okozott solvációs effektusoknak a K- és Li-ion által okozottakkal való összehasonlítása céljából HCl-val is terveztem kísérleteket. Ezek azonban nem vezettek kielégítő eredményre, mert a kísérletek nem voltak kellőképpen reprodukálhatók, amit részben arra lehet visszavezetni, hogy az aránylag nagy koncentrációban jelenlévő HCl mellett a gyenge szerves savakat nem lehetett kellő pontossággal meghatározni.

Anionul Cl-iont tartalmazó elektroliteket azért választottam kísérleti anyagul, mert a Cl-ion hidratációs száma ismeretes legpontosabban és mert koncentrációja nagy pontossággal határozható meg.

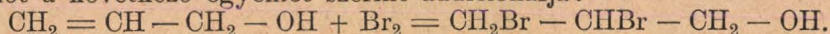
Más aniont tartalmazó elektrolitet kísérleteimben nem alkalmaztam. Ugyanis, mint az I. táblázatból látható, az anionok ismert hidratációs számai között nincs nagy különbség és így ezek felhasználásával nem tudtam olyan sópárokat találni, melyek megfeleltek volna a kationok kiválasztásánál említett szempontoknak.

¹⁸ Hdb. f. Exp. Phys. 362. 1932.

A kísérleti anyagok meghatározása.

A kloridokat AgNO_3 -oldattal titráltam potenciometrikusan. E titrálás pontossága 0.1%-on belül volt. Az organikus savakat szintén potenciometrikusan titráltam hidrogénelektród segítségével karbonátmentes NaOH -oldattal.¹⁴ Titrálóedényül egy 200 cm³-es hengerpohár szolgált, melyet ötfúratú gumidugó zárt. Az egyik furat a platina-korommal bevont aranyelektród tartására, a második és a harmadik a H_2 gáz be- és kivezetésére szolgált, a negyediken keresztül agar-agar kocsonyával töltött hébercső merült az oldatba, míg az ötödik a büretta csap hüvelyét vette körül.

Az allilalkoholt bromometriásan titráltam. Az allilalkohol a brómot a következő egyenlet szerint addicionálja:



A titrálást az úgynevezett Winkler-edénykében végeztem (2. ábra). Az edénykébe először ismert mennyiségű KBrO_3 - és KBr -ot tartalmazó oldatot mértem be és pedig annyit, hogy a hozzáadandó allilalkoholhoz képest csekély feleslegben legyen. A megfelelő mennyiségű allilalkoholt tartalmazó oldat hozzáadása után a bróm szabaddá tételére 2 cm³ 5 × n sósavval savanyítottam és az edényt jól csiszolt üveg dugójával gyorsan lezártam. Az edényke nyakának tölcésrszerűen kiszélesedő részébe desztillált vizet öntöttem, hogy a szabaddá váló bróm ne távozhassék el. Az allilalkohol vele egyenértékű brómot köt meg. Ezután KJ-ot adtam az oldathoz oly módon, hogy az edényke tölcésrszerű nyakában levő vízben oldottam fel, majd a vízvezeték vizével lehűtve a lombikot, üveg dugóját kissé meglazítottam. Mivel az edény belsejében a nyomás a lehűlés következtében alacsonyabb lett, a külső légnyomás a KJ-oldatot benyomja az edénybe. A szabad bróm a KJ-ból egyenértékű jódot választ ki, amit 0.1 n arzénessavval titráltam, miután az oldatot NaHCO_3 -tal közömbösítettem.

A nádukor koncentrációját Lippich-féle polariméterrel határoztam meg 4 dm hosszú küvettát használva.

Kísérleti eredmények.

A kísérleti eredményeket az II., III., IV. és V. táblázat foglalja össze. Az II. táblázat a KCl -os kísérletek részletes adatait, a III. a LiCl -os a IV. a BaCl_2 -os, az V. a MgCl_2 -os kísérletek eredményeit tünteti fel.

A II. táblázatban az 1. oszlop a KCl kezdeti koncentrációját, a 2. a KCl végkoncentrációját a felső illetve alsó térfogatban és a két koncentráció összegét, a 3. oszlop a KCl analitikai hibáját mutatja, vagyis a két térfogatban talált KCl végkoncentráció összegének százalékos eltérését a KCl kezdeti koncentrációjától. A 4. oszlop tartalmazza az összehasonlító anyag kezdeti koncentrációját a felső illetve alsó térfogatban, az 5. az összehasonlító anyag végkoncentrációját a felső, illetve alsó térfogatban, a 6. az összehasonlító anyagnak a felső térfogatban észlelt koncentrációcsökkenését, illetve az alsó térfogatban talált koncentrációnövekedését, azonos térfogatra átszámítva, a 7. az

¹⁴ E. Müller. Elektrometrische Massanalyse. 5. Aufl. 251.

II. táblázat.
KCl-os kísérletek.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Kezdeti KCl kon- centráció mól/lit.-ben	KCl vég- konc.-ja a felső és alsó térfogatban és a két konc. összege mól/lit.-ben	KCl hiba ‰-ban	Összehason- lító anyag kezdeti konc.-ja a felső és alsó térfogatban mól/lit.-ben	Összehason- lító anyag vég- konc.-ja a felső és alsó térfogatban mól/lit.-ben	Összehason- lító anyag kon- centráció- csökkenése ill. növeke- dése azonos térfogatra átszámítva mól/lit.-ben	Közép- érték mól/lit.-ben	1 mol KCl által átvitt összehasonlító anyag mól-ban	Összehasonlító anyag hiba ‰-ban	1 mól KCl által átvitt összehason- lító anyag mól-ban 0·27 mól kez- deti konc. esetén
Ecetsavas kísérletek									
0·9962 ₂	0·7506 ₀ 0·2436 ₀ 0·9942 ₉	0·2	0·2672 ₂ 0·2674 ₅	0·2627 ₀ 0·2719 ₃	0·0045 ₂ 0·0044 ₇	0·0045	0·018	2	0·018
0·9951 ₀	0·7506 ₇ 0·2420 ₈ 0·9927 ₅	0·2	0·2674 ₂ 0·2670 ₁	0·2628 ₈ 0·2712 ₃	0·0045 ₄ 0·0041 ₅	0·0043	0·018	6	
Propionsavas kísérletek									
0·9934 ₂	0·7544 ₂ 0·2393 ₅ 0·9937 ₇	0·03	0·2677 ₉ 0·2685 ₂	0·2631 ₁ 0·2738 ₃	0·0046 ₇ 0·0052 ₂	0·0050	0·021	6	0·021
0·9906 ₃	0·7509 ₇ 0·2394 ₇ 0·9904 ₄	0·02	0·2673 ₉ 0·2678 ₁	0·2620 ₄ 0·2730 ₆	0·0053 ₃ 0·0051 ₆	0·0053	0·022	2	
0·9991 ₈	0·7588 ₈ 0·2379 ₂ 0·9967 ₈	0·2	0·2684 ₁ 0·2693 ₅	0·2634 ₇ 0·2741 ₂	0·0049 ₃ 0·0046 ₈	0·0048	0·020	3	
Vajsavas kísérletek									
0·9943 ₅	0·7540 ₀ 0·2395 ₀ 0·9935 ₀	0·1	0·2171 ₅ 0·2179 ₆	0·2125 ₈ 0·2227 ₄	0·0046 ₂ 0·0046 ₀	0·0047	0·019	1	0·025
0·9920 ₉	0·7538 ₈ 0·2376 ₄ 0·9915 ₂	0·1	0·2183 ₀ 0·2190 ₅	0·2136 ₉ 0·2239 ₂	0·0046 ₁ 0·0047 ₈	0·0047	0·020	2	
0·9935 ₀	0·7553 ₅ 0·2377 ₀ 0·9930 ₅	0·1	0·2184 ₂ 0·2187 ₄	0·2136 ₉ 0·2238 ₅	0·0047 ₃ 0·0050 ₂	0·0049	0·021	3	
1·000 ₉	0·7663 ₃ 0·2331 ₅ 0·9994 ₈	0·1	0·4349 ₂ 0·4355 ₁	0·4249 ₉ 0·4460 ₂	0·0099 ₃ 0·0100 ₀	0·010	0·043	2	
1·004 ₀	0·7702 ₇ 0·2329 ₅ 1·0032 ₂	0·1	0·4342 ₃ 0·4360 ₁	0·4242 ₆ 0·4460 ₈	0·0099 ₀ 0·0099 ₀	0·010	0·043	1	
1·009 ₆	0·7731 ₈ 0·2347 ₃ 1·0079 ₁	0·2	0·4341 ₁ 0·4363 ₄	0·4247 ₄ 0·4469 ₅	0·0093 ₇ 0·010 ₄	0·0099	0·042	5	

II. táblázat folytatása.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Borostyánkősavas kísérletek									
0·9978 ₀	0·7547 ₃ 0·2427 ₈ 0·9975 ₁	0·03	0·1715 ₁ 0·1714 ₆	0·1703 ₂ 0·1728 ₁	0·0011 ₉ 0·0013 ₂	0·0013	0·005	6	0·010
0·9937 ₅	0·7520 ₇ 0·2410 ₀ 0·9930 ₇	0·1	0·1710 ₃ 0·1710 ₃	0·1697 ₂ 0·1723 ₆	0·0013 ₁ 0·0013 ₀	0·0013	0·005	0·3	
0·9900 ₃	0·7548 ₃ 0·2352 ₇ 0·9901 ₀	0·01	0·3369 ₅ 0·3371 ₂	0·3341 ₀ 0·3402 ₀	0·0028 ₅ 0·0030 ₃	0·0029	0·013	4	
0·9932 ₀	0·7577 ₀ 0·2354 ₂ 0·9931 ₂	0·01	0·3379 ₂ 0·3378 ₆	0·3349 ₀ 0·3408 ₉	0·0029 ₃ 0·0029 ₈	0·0030	0·013	1	
Almasavas kísérletek									
0·9912 ₉	0·7495 ₉ 0·2413 ₈ 0·9909 ₅	0·03	0·1496 ₆ 0·1496 ₃	0·1487 ₁ 0·1506 ₇	0·0009 ₅ 0·0010 ₂	0·0010	0·004	5	0·010
0·9890 ₀	0·7482 ₀ 0·2402 ₂ 0·9884 ₂	0·1	0·1493 ₄ 0·1494 ₆	0·1483 ₈ 0·1505 ₅	0·0009 ₆ 0·0010 ₇	0·0010	0·004	5	
Citromsavas kísérletek									
0·9973 ₅	0·7623 ₁ 0·2324 ₁ 0·9947 ₂	0·2	0·2673 ₄ 0·2670 ₈	0·2657 ₆ 0·2688 ₇	0·0015 ₈ 0·0017 ₆	0·0017	0·007	5	0·007
0·9838 ₈	0·7532 ₅ 0·2326 ₇ 0·9859 ₂	0·2	0·2675 ₃ 0·2677 ₈	0·2660 ₄ 0·2696 ₀	0·0014 ₉ 0·0017 ₉	0·0016	0·007	9	
Krotonsavas kísérletek									
0·9915 ₈	0·7517 ₃ 0·2395 ₀ 0·9912 ₃	0·1	0·2276 ₆ 0·2275 ₈	0·2223 ₇ 0·2327 ₀	0·0052 ₉ 0·0051 ₂	0·0052	0·022	2	0·025
0·9905 ₂	0·7527 ₃ 0·2391 ₂ 0·9919 ₀	0·01	0·2279 ₂ 0·2275 ₈	0·2229 ₅ 0·2327 ₁	0·0049 ₇ 0·0050 ₄	0·0050	0·021	1	
0·9949 ₈	0·7359 ₂ 0·2583 ₃ 0·9942 ₅	0·1	0·3415 ₉ 0·3417 ₉	0·3341 ₈ 0·3497 ₈	0·0074 ₁ 0·0085 ₁	0·0080	0·027	7	
Nádcukros kísérletek									
0·9955 ₈	0·7776 ₃ 0·2155 ₂ 0·9932 ₀	0·2	0·2683 ₃ 0·2681 ₁	0·2668 ₆ 0·2696 ₈	0·0014 ₇ 0·0015 ₄	0·0015	0·007	2	0·008
0·9964 ₄	0·7789 ₂ 0·2154 ₈ 0·9944 ₀	0·2	0·2683 ₃ 0·2681 ₁	0·2664 ₅ 0·2698 ₀	0·0018 ₈ 0·0017 ₅	0·0018	0·008	4	

előbbi két adat középértékét, a 8. az 1 mól KCl által átvitt összehasonlító anyagot mólokban, a 9. összehasonlító anyag hibáját, vagyis a felső részben meghatározott összehasonlító anyag koncentrációcsökkenésének és az alsó részben meghatározott koncentrációnövekedésének százalékos eltérését a két adat középértékétől, a 10. oszlop pedig az 1 mól KCl által átvitt összehasonlító anyag mennyiségét mólokban, ha utóbbi kezdeti koncentrációja 0.27 mól/lit.

A KCl-ra vonatkozó táblázatból a következő szabályszerűségeket olvashatjuk ki:

1. Egy mól KCl ionjai által látszólag átvitt összehasonlító anyag mennyisége, amit a következőkben röviden *látszólagos szolvatációs számnak* fogok nevezni, az egybázisú telített zsírsavaknál a szénatomok számával nő. Az ecet-, propion- és vajsavas kísérletek eredményeiből látható, hogy az 1 mól KCl által látszólag átvitt ecet-, propion- és vajsav mennyiségei 0.018, 0.021 és 0.025 mól, ha az összehasonlító anyagok kezdeti koncentrációja 0.27 mól/lit. (Az összehasonlítás ugyanis az összehasonlító anyagnak csak azonos koncentrációja esetén lehetséges, mivel az effektus a koncentráció növekedésével nő, mint ahogy ez a II. táblázat vajsavas, borostyánkősavas és krotonsavas kísérleteiből kiténik*). Tehát ilyen körülmények között a látszólagos szolvatációs szám szénatomonként körülbelül 20 %-kal emelkedik.

2. A több-bázisú telített savakkal végzett kísérleteknél a látszólagos szolvatációs szám a COOH csoportok számával erősen csökken. Amíg az 1 mól KCl által átvitt vajsav mennyisége 0.025 mól, a borostyánkősavé 0.010, a citromsavé pedig 0.007, feltéve, hogy az utóbbi anyagok kezdeti koncentrációja az oldatban 0.27 mól/lit.

3. Az almasav- és borostyánkősavoldatban észlelt látszólagos szolvatációs szám megegyezik, bár az előbbi az utóbbitól egy OH-csoportban különbözik. Ebből arra következtethetünk, hogy az adott kísérleti körülmények között a OH-csoport szolvatáció tekintetében nem játszik észrevehető szerepet. Ezt látszik igazolni az is, hogy a sok OH-csoportot tartalmazó nádcukor látszólagos szolvatációs száma kicsi.

4. Krotonsavból, mely a vajsavtól csupán egy kettőskötésben különbözik, 1 mól KCl látszólag ugyanannyit visz át, mint a vajsavból. Ez amellett szól, hogy az adott körülmények között a kettőskötés sem befolyásolja az effektust.

Annak tanulmányozására, hogy a kation vegyértéke illetve hidratációs számának nagysága, milyen befolyással van a látszólagos szolvatációs számra, további vizsgálataimban az elektrolit kationját változtattam. E kísérleteim számára olyan ionpárokat választottam ki, melyeknek egyrészt vegyértéke egyenlő, de hidratációs száma különböző, másrészt viszont közel egyenlő hidratációs szám mellett különböző vegyértékűek. Ilyenek gyanánt, mint azt már az előzőekben említettem, K—Li-, *Ba—Mg, illetve K—Ba és Li—Mg ionpárok mutatkoztak alkalmasnak.

A III., IV. és V. táblázat helymegtakarítás céljából csak kivonatosan tartalmazza a LiCl-os, BaCl₂-os és MgCl₂-os kísérletek mé-

* Lásd még Hunyár A.: Disszertáció.

rési eredményeit. Ezekben a táblázatokban az 1. oszlop tartalmazza az összehasonlító anyag nevét, a 2. az 1 mól elektrolit által átvitt összehasonlító anyagot mólokban (látszólagos szolvatációs szám), a 3. az előbbi adat párhuzamos mérésekből számított középértékét, a 4. pedig az összehasonlító anyag hibáját.

A különböző elektrolitekkel végzett kísérletek eredményeit a VI. és VII. táblázat alapján hasonlíthatjuk össze. A VI. táblázatban az 1. oszlop az összehasonlító anyag nevét foglalja magában, a 2. a KCl, a 3. a LiCl, a 4. a BaCl_2 , az 5. a MgCl_2 látszólagos szolvatációs számait, a 6. pedig az összehasonlító anyag dipólmomentumát.

A VII. táblázatban az 1. oszlop az összehasonlító anyag nevét tünteti fel, a 2. a LiCl és KCl, a 3. MgCl_2 és BaCl_2 , a 4. a BaCl_2 és KCl, az 5. oszlop pedig a MgCl_2 és LiCl látszólagos szolvatációs számainak viszonyát.

III. táblázat.

LiCl-os kísérletek.

1	2	3	4
Összehasonlító anyag neve	1 mól LiCl által átvitt anyag mól-ban	Középérték mól-ban	Összehasonlító anyag hiba %-ban
Ecetsav	0·038	0·037	4
"	0·036		0·4
Propionsav	0·039	0·040	0·1
"	0·041		0·02
Vajsav	0·050	0·049	0·2
"	0·048		1
Borostyánkősav	0·034	0·035	5
"	0·035		4
Almasav	0·042	0·042	0·2
Citromsav	0·041	0·042	3
"	0·042		3
Krotonsav	0·047	0·046	2
"	0·045		1
Nádcukor	0·016	0·016	15
"	0·016		2

IV. táblázat.
BaCl₂-os kísérletek.

1	2	3	4
Összehasonlító anyag neve	1 mól BaCl ₂ által átvitt anyag mól-ban	Középérték mól-ban	Összehasonlító anyag hiba %o-ban
Propionsav	0·079	0·075	6
"	0·072		2
Vajsav	0·084	0·085	1
"	0·086		1
Allilalkohol	0·070	0·068	7
"	0·066		3
Nádcukor	0·026	0·025	13
"	0·024		28

V. táblázat.
MgCl₂-os kísérletek.

1	2	3	4
Összehasonlító anyag neve	1 mól MgCl ₂ által átvitt anyag mól-ban	Középérték mól-ban	Összehasonlító anyag hiba %o-ban
Ecetsav	0·084	0·083	3
"	0·081		1
Propionsav	0·090	0·090	1
"	0·091		4
Vajsav	0·10	0·099	5
"	0·096		1
Borostyánkősav	0·078	0·080	1
"	0·081		4
Almasav	0·12	0·12	6
Citromsav	0·10	0·10	2
"	0·11		1
Krotonsav	0·095	0·095	5
Nádcukor	0·035	0·035	1
"	0·035		3
Allilalkohol	0·060	0·061	5
"	0·061		6

VI. táblázat.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
Összehasonlító anyag	KCl	LiCl	BaCl ₂	MgCl ₂	Dipól- momentum Debye egységben ¹⁵
	egy mólja által átvitt összehas. anyag mól-ban				
Ecetsav	0·018	0·037	—	0·083	1·4 ^(α)
Propionsav	0·021	0·041	0·075	0·090	0·63 ^(α)
Vajsav	0·025	0·049	0·085	0·099	1·4 ^(β)
Krotonsav	0·025	0·046	—	0·095	—
Borostyánkősav	0·010	0·035	—	0·080	—
Almasav	0·010	0·042	—	0·12	—
Citromsav	0·007	0·042	—	0·10	—
Nádcukor	0·008	0·016	0·025	0·035	2·2 ^(γ)
Allilalkohol	0·024*	0·025*	0·068	0·061	1·7 ^(δ)

* Hunyár A. mérési eredményei (lásd Hunyár disszertáció).

VII. táblázat.

1.	2.	3.	4.	5.
Összehasonlító anyag	LiCl	MgCl ₂	BaCl ₂	MgCl ₂
	KCl	BaCl ₂	KCl	LiCl
Ecetsav	2·1	—	—	2·2
Propionsav	2·0	1·2	3·6	2·2
Vajsav	2·0	1·2	3·4	2·0
Krotonsav	1·9	—	—	2·1
Borostyánkősav	3·5	—	—	2·3
Almasav	4·2	—	—	2·7
Citromsav	6·0	—	—	2·4
Nádcukor	2·0	1·4	3·1	2·2
Allilalkohol	1·0	0·9	2·8	2·4

¹⁵ α) Landolt—Börnstein. Physikalisch-Chemische Tabellen. III. a. Eg. 125. — γ) II. a. Eg. 79. — β) Gróh. Fizikai kémia II. 288. — δ) Chem. Zlb. 1937. II. 3093. E. Landt. Über die Dielektrizitätskonstante und Molekularpolarisation von Rohrzuckerlösungen.

A LiCl és KCl látszólagos szolvatációs számainak összehasonlításából azt látjuk, hogy a LiCl látszólagos szolvatációs száma egybázisú savakra vonatkozólag az adott kísérleti körülmények között kétszer akkora mint a KCl-é. A K-ionnak Li-ionnal való helyettesítése esetén, a szolvatáció foka rohamosabban nő mint a hidratáció foka és e növekedés a vizsgált esetekben közelítőleg független a molekulasúlytól és esetleges kettőskötés jelenlététől. A Li-ionnak erősebb szolvatáló képessége a K-ionéhoz képest még fokozottabb mértékben mutatkozik a több-bázisú savaknál; ezekre vonatkozólag a KCl látszólagos szolvatációs száma sokkal kisebb mint az egybázisú savakra vonatkozólag, a LiCl-é viszont alig kisebb, a látszólagos szolvatációs számok viszonya (LiCl l. sz. sz.-a/KCl l. sz. sz.-a) tehát a COOH-, illetve a OH-gyökök (lásd almasav) számával nő. A COOH-csoportok számának szaporítása tehát az aránylag nagy és kevésbé hidratált K-ionon háttérbe szorítja a szolvatációt a hidratációval szemben, a kicsi és erősen hidratált Li-ionon ellenben a több-bázisú savak szolvatáció tekintetében nincsenek hátrányban az egybázisúakkal szemben. A nádcukor az egybázisú savakhoz viselkedik hasonlóan. Az allilalkoholra vonatkoztatva pedig a látszólagos szolvatációs szám ugyanakkora a K- és Li-ionon.

Ha feltételezzük, hogy allilalkoholra nézve a Cl-ion látszólagos szolvatációs száma szintén meg egyezik az előbbi két ionéval, akkor érthetővé válik, hogy *Buchböck* és tanítványai allilalkoholt használva összehasonlító anyagnak, közelítőleg a *Remy*-féle hidratációs értékekkel megegyező eredményre jutottak. Valószínű, hogy az allilalkohol szolvatációja okozta azt a körülményt is, hogy *Mérey*¹⁶ az acetát-ion hidratációs számára az elméleti megfontolásokkal ellentétben igen magas értéket kapott.

Az ugyancsak azonos vegyértékű, de különböző hidratációs számú kationt tartalmazó BaCl₂ és MgCl₂ látszólagos szolvatációs számainak összehasonlítása csupán egybázisú savakra, nádcukorra és allilalkoholra lehetséges, mivel az előzőekben említett oknál fogva BaCl₂-os kísérletet a többi összehasonlító anyaggal nem végeztem. Az összehasonlítás azt mutatja, hogy a Mg-ion látszólagos szolvatációs száma egybázisú savakra és nádcukorra vonatkozólag nagyobb mint a Ba-ioné; és pedig a MgCl₂ látszólagos szolvatációs száma mintegy 1,2-szerese a BaCl₂-énak. Allilalkoholra vonatkozólag a Mg-ion erősebb szolvatáló képessége a Ba-ionnal szemben éppen úgy nem érvényesül, mint ahogy a Li-ioné a K-ionéval szemben, vagyis a Ba- és Mg-ion látszólagos szolvatációs száma allilalkoholra vonatkozólag egyenlő (a kísérleti hiba határán belül).

Az azonos hidratációs számú, de különböző vegyértékű kationt tartalmazó BaCl₂ és KCl látszólagos szolvatációs számainak összehasonlításából láthatjuk, hogy a kétvegyértékű Ba-ionon a szolvatáció erősen háttérbe szorítja a hidratációt. Az egybázisú savakra és nádcukorra vonatkozólag a BaCl₂ látszólagos szolvatációs száma mintegy három és félszer, illetve háromszor akkora mint a KCl-é, allilalkoholra vonatkozólag pedig mintegy a két és félszerese.

¹⁶ Mérey K. loc. cit.

A $MgCl_2$ -os és $LiCl$ -os kísérletek összehasonlításából az adódik ki, hogy a Li -ionnal körülbelül azonos hidratációs számú, kétvegyértékű kationt tartalmazó $MgCl_2$ látszólagos szolvatációs száma egybázisú savakra vonatkozólag mintegy kétszer akkora mint a $LiCl$ -é. Tehát Mg -ionon a szolvatáció jobban háttérbe szorítja a hidratációt mint Li -ionon. A Mg -ion erősebb szolvatáló képessége a Li -ionéhoz viszonyítva még inkább előtérbe jut a több-bázisú savaknál, éppen úgy mint a Li -ioné a K -ionéhoz képest. Mint már az előzőekben említettem, a Li -ion látszólagos szolvatációs száma a több-bázisú savakra nézve alig kisebb, mint az egybázisú savakra vonatkozólag, viszont ez a Mg -ionénál csak a borostyánkősavra áll fenn, citromsavra már nagyobb és legnagyobb az adott körülmények között az almasavra. Tehát több-bázisú savakra vonatkozólag az egybázisú savakhoz képest a $MgCl_2$ és $LiCl$ látszólagos szolvatációs számainak viszonya nő, és pedig a kétbázisú oxisavé jobban mint a hárombázisú oxisavé. Ugy látszik, hogy az adott körülmények között a karboxil csoportok számának szaporítása a Mg -ionon is háttérbe szorítja a szolvatációt a hidratációval szemben, de kisebb mértékben mint ahogy a hidroxil csoportok számának növelése a szolvatációt elősegíti.

A fenti mérések alapján tehát a következő szabályszerűségek adódnak:

1. A különböző anyagokra vonatkoztatott látszólagos szolvatációs szám annál nagyobb, minél nagyobb az elektrolit hidratációs száma. Kivételt csupán az allilalkohol képez, melyre vonatkoztatva egyrészt a KCl és $LiCl$, másrészt a $BaCl_2$ és $MgCl_2$ látszólagos szolvatációs száma közel egyenlő, bár a kationok hidratációs számai erősen különböznek.

2. A látszólagos szolvatációs számok kivétel nélkül nőnek az elektrolit ionjainak vegyértékével.

A különböző elektrolitek látszólagos szolvatációs száma tekintetében mutatkozó szabályszerűségek kvantitatív magyarázata nagy nehézségekbe ütközik, ezért csak néhány kvalitatív megjegyzést fűzhetek az eredményekhez.

Az általános felfogás szerint a legtöbb szolvatációs jelenség főleg ionoknak dipól molekulákra gyakorolt elektrosztatikus kölcsönhatásának a következménye, legalább is akkor, ha az oldószer erősen poláros, mint a víz vagy az alkohol. Ez a felfogás érthetővé teszi, hogy az oldószerlegyekben, illetve nemelektrolitek jelenlétében (közelítőleg ilyeneknek tekinthetők az általam használt gyenge savak is) a hidratációs illetve szolvatációs viszonyok eltolódnak. *Debye*¹⁷ szerint ugyanis, ha valamely nemelektrolit oldatban oldott ionok vannak jelen, az ionokat körülvevő elektromos tér az oldószermolekulákra és az oldott neutrális molekulákra szétválasztó hatást gyakorol, ha az oldószermolekuláknak más a dielektromos állandója, mint az oldott neutrális molekuláknak és pedig oly módon, hogy a nagyobb dielektromos állandójú anyag kerül az ion közelébe, míg a kisebb dielektromos állandójú az ion közeléből kiszorítódik. Ebből arra lehet követ-

¹⁷ Debye, Phys. ZS. 26. 22. 1925. és ZS. f. phys. Chem. 130. 56. 1927.

keztetni, hogy a nagyobb dipólmomentumú illetve nagyobb polarizálhatósággal bíró molekula igyekszik a kisebb dipólmomentumút illetve a kisebb polarizálhatóságot az ion szolvátburkából kiszorítani. A közelebbi vizsgálat azonban azt mutatja, hogy pusztán elektrosztatikus kölcsönhatással nem magyarázhatók meg az összes szolvatációs jelenségek.

Hogy a szolvatáció nem kizárólag elektrosztatikus jelenség azt *Kortüm* fényelektromos és abszorpciós spektrografikus méréseiből is kitűnik, melyeknek alapján *Kortüm*¹⁸ arra az eredményre jut, hogy a szolvatáció az illető ionra specifikus jelenség, mely többek között a kémiai szerkezettel és az iontöltés eloszlásával függ össze,

Kísérleteim eredményei szintén arra mutatnak, hogy a hidratáció illetve szolvatáció nem tisztán elektrosztatikus jelenség. Ha ugyanis az általam, különböző ionok jelenlétében, vizsgált anyagok látszólagos szolvatációs számait összehasonlítjuk a VI. táblázatban összefoglalt dipólmomentumaikkal — már amennyiben ezek ismeretesek —, akkor azt látjuk, hogy a dipólmomentumok nagysága és az észlelt szolvatációs számok között nincs összefüggés. Sőt a nádcukor kivételével az összes vizsgált anyagok dipólmomentuma kisebb mint a vízé, így tehát az elektrosztatikus elmélet alapján az volna várható, hogy az általam vizsgált anyagok — nádcukor kivételével — nem képesek a hidratburkból számottevő mennyiségű vizet kiszorítani. Abból a tényből, hogy kísérleteim szerint, a vizsgált közelítőleg nemelektrolitnek tekinthető anyagok mégis jelentékenyen megváltoztatják a szolvátburkok összetételét, arra kell következtetni, hogy itt specifikus hatások is közrejátszanak.

Elképzelhető volna, hogy a látszólagos szolvatációs számok és a vizsgált anyagok polarizálhatósága között van valamilyen összefüggés, azonban a vizsgált anyagok polarizálhatóságára vonatkozólag nem sikerült az irodalomban megfelelő adatokat találnom.

Igen valószínű, hogy az összehasonlító anyag molekulái a COOH-, illetve az OH-csoportokkal az ionok felé fordulva helyezkednek el az oldatban. Az a szabályszerűség, hogy a szénatomok számával a látszólagos szolvatációs szám nő, azzal a körülménnyel lehet összefüggésben, hogy a szénhidrogén lánc hidrofób természetű, tehát minél hosszabb a lánc, annál jobban kiszorítja a vízmolekulát a közeléből.

A látszólagos szolvatációs számnak, kétbázisú savaknál történő lecsökkenése a molekula szerkezetével hozható összefüggésbe. A kétbázisú savak molekuláinak szénláncra hajlott, úgy hogy a molekula két karboxil-csoportja a térben egymáshoz közel kerül és így mindkét karboxil-csoport az ion felé fordulva helyezkedik el az oldatban. Egy ilyen molekula számára több hely szükséges, mint az egybázisú sav molekulája számára. Erre enged következtetni az a tény is, hogy a KCl-nak a hárombázisú citromsavra vonatkoztatott látszólagos szolvatációs száma még kisebb. Viszont nem magyarázható meg ezzel a feltevéssel, hogy a LiCl almasavból a citromsavval egyenlő mennyiséget köt meg, míg a MgCl₂ almasavból köti meg a legnagyobb mennyiséget. Ezekben az esetekben valószínűleg a hidroxil-csoport befolyásával vagy más specifikus hatással kell számolni.

¹⁸ Kortüm, ZS. f. phys. Chem B. 38. 1. 1938.

Összefoglalás.

Kísérleteimben néhány elektrolit szolvatációját tettem vizsgálat tárgyává. E célból diffúziós méréseket végeztem üvegdiafragma módszerével. Az elektrolit a diffúziós készülék egyik részéből a másikba diffundált, a szolvatációra vizsgálandó anyag jelenlétében.

Kísérleti eredményeim röviden a következőkben foglalhatók össze:

1. Ha elektrolitek oldataiban más organikus anyag (organikus savak, allilalkohol, nádeukor) van oldva, akkor az elektrolit hidrát-burkába ezen anyagok molekulái behatolnak, vagyis az elektrolit ionjain szolvatálódnak.

2. E szolvatáció mértéke ugyanazon ionon különböző organikus savakra nézve a) a szénatomok számával nő, ami a szénhidrogénlánc hidrofób természetével magyarázható, b) a karboxil-csoportok számával csökken, ami viszont a térbeli helykitöltéssel értelmezhető.

3. A szolvatáció mértéke, allilalkohol kivételével nő az elektrolit ionjainak hidratációs számával és kivétel nélkül nő az elektrolit ionjainak vegyértékével.

4. A kapott eredmények amellett szólnak, hogy a szolvatáció nem tisztán elektrosztatikus jelenség, hanem más specifikus hatások is szerepet játszanak benne.

* * *

Kísérleteimet a Budapesti Kir. Magy. Pázmány Péter Tudományegyetem Általános Kémiai Intézetében végeztem.

E helyen mondok hálás köszönetet *dr. Gróh Gyula* egyetemi ny. r. tanár úrnak, az intézet igazgatójának, hogy méréseim elvégzését lehetővé tette.

Hálásan köszönöm *dr. Erdey-Grúz Tibor* egyetemi ny. rk. tanár úrnak, hogy figyelmemet a tárgyra felhívta, szíves irányító tanácsaival és gyakorlati útmutatásaival kísérleteimben támogatott.

Über die Solvation einiger Elektrolyte.

Bei der Diffusion einiger Elektrolyte in Gegenwart verschiedener organischer Stoffe (organische Säuren, Allylalkohol, Rohrzucker) wird folgender Vorgang wahrgenommen. Die Konzentration des anwesenden organischen Stoffes sinkt in jenem Teile des Diffusionsapparates, aus welchem das Elektrolyt wegdiffundiert und wächst in jenem Teile, in welchen das Elektrolyt hineindiffundiert. Diese Erscheinung weist darauf hin, dass die Moleküle der erwähnten Stoffe in die Hydrathülle der Elektrolytionen eindringen, d. h. es werden diese an den Elektrolytionen solvatisiert. Die Grösse dieser Solvation der verschiedenen organischen Säuren an ein und demselben Ion wächst einerseits mit der Zahl der Kohlenstoffatome, was mit der hydrophoben Eigenschaft der Kohlenwasserstoffkette in Zusammenhang gebracht werden kann, sinkt andererseits mit der Zahl der Carboxylgruppen, was mit der sterischen Raumerfüllung begründet werden kann. Die Solvation wächst sowohl mit der Hydratationszahl der Elektrolytionen (mit Ausnahme des Allylalkohols) als auch mit der Valenz derselben. Die erhaltenen Ergebnisse scheinen dafür zu sprechen, dass die Solvation nicht mit rein elektrostatischen Kräften erklärt werden kann. Man muss auch mit anderen spezifischen Wirkungen rechnen.

É. Pogány.

**Jelentés a Kir. Magyar Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának
1942. évi május hó 5-én és június hó 2-án tartott 325. és 326. üléseiről.**

325. *Doby Géza* elnök üdvözölte a megjelent tagokat és vendégeket és felszólította *Gürtner Károly* tagtárust „A dohánylevél szárításának befolyása a dohány minőségére” c. előadásának megtartására. *Doby Géza* hozzászólása után *Müller Sándor* tartotta meg „A diisohomogenol szerkezete és a gyantafenollokkal való összefüggése” c. előadását. *Széki Tibor* és *Doby Géza* hozzászólása után az ülés végetért.

326. Az ülést *Széki Tibor* nyitotta meg. *Demeczky Mihály* „Jód mikroanalitikai meghatározása katalízises reakcióval konyhasóban” c. előadása után elnök az ülést bezárta.

Munkatársainkhoz !

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratot **kat** olvashatóan írják, vagy gépeltessek le a félv egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefélenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszövegezés nélkül**.

Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen-nyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi nyilv. r. tanárhoz küldendők (Budapest, XI. Szent Gellért tér 4.).

A Chemiai Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünet kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki a dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendszeres tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

szertint félóránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék

Felelős szerkesztő és a kiadásért felelős: DR. PLANK JENŐ.
BUZÁROVITS GUSZTÁV KÖNYVNYOMDÁJA ESZTERGOM.
Felelős nyomdatulajdonos: PHILIPP JÓZSEF.

204

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIAI SZAKOSZTÁLYA

DOBY GÉZA
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BINDER-KOTRBA GÉZA CSÜRÖS ZOLTÁN MAUTHNER NÁNDOR
SZÉKI TIBOR VARGA JÓZSEF ZEMPLÉN GÉZA
BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1942. JÚLIUS—AUGUSZTUS

XLVIII. ÉVFOLYAM. 7—8. FÜZET

BUDAPEST
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1942

TARTALOM.

	Oldal
<i>Nagy Sándor</i> : Matematikai kémia	105
— <i>Mathematische Chemie</i>	110
<i>Dr. Sólyom Barna Zoltán</i> : Extraháló készülék	113
— <i>Extractions-Apparat</i>	115
<i>Karlovitcz László</i> : Indikátorok aktivált adszorpciója elmállott kristályfelületeken	115
<i>Vavrinecz Gábor</i> : A szaccharóz összefoglaló kristályalaktana. (Befejezés)	121

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

H A V I S Z A K L A P

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XLVIII. KÖTET.

1942. JÚLIUS—AUGUSZTUS

7—8. FÜZET.

Matematikai kémia.*

Nagy Sándor-tól.

Érk. 1942. VI. 19.

E kis közleménnyel szeretném felhívni mindazon szakemberek figyelmét, akik elégedetlenek a tudomány mai állapotával és hivatva érzik magukat azt előbbre vinni. E szűkre szabott keretek között csak az alapkövét óhajtom lerakni egy új gondolatnak, új kutatási iránynak, mely nagy terjedelmű, hatalmas anyagot ölel fel. Ennek közkinccsé tétele nemcsak egyetemes tudományos, hanem talán nemzeti érdek is, amihez a kémikusok és fizikusok összefogását kérem.

Tárgya a matematika bekapcsolása a kémiába és fizikai-kémiába.

Célja, hogy az eredményeket, amit a tudomány eddig csak megállapított, feltételezett, hitt vagy elképzelt, számtani okát és értelmét adja s a további kutatásokhoz nagyobb lendületet adjon.

Alapgondolat: Ha a kémiában és fizikai-kémiában oly számos esemény, jelenség, változás négyzetek és gyökök törvényei szerint történik s ha minduntalan meggyőződhetünk arról, hogy körülöttünk a természetben mily pompás rend uralkodik, összeférhetetlennek tűnik, hogy pl. az elemek periodusos rendszerében még ma is meg kell túrnunk egy kis „atomsúlyzavar“-t az argon-kalium-, tellur-jód- és kobalt-nikkelnél. Nem készítenek-e gondolkozásra pl. az izotóp és izobar-ról elfogadott fogalmaink? Az nem lehet, hogy világunk felépítésének törvényeit kutatva a felületen rendet konstatálunk, de ha vizsgálódásainkat mélyebb régiókba is kiterjesztjük és az alapkövek, az elemek titkait fűrkésszük, ott rendetlenség uralkodik!

Kérdés, ezirányú fogalmaink számtanilag kifejezhetők-e, ezek a kifejezések a magasabb matematika területén keresendők, vagy talán, mint maga a természet nemes egyszerűségében önmagát elárulja: négyzetek és gyökök segítségével minden titokhoz hozzáférhetünk?

Felelet: Anyagi világunk minden atomja

$$(a + b) \cdot (a - b)$$

kifejezésen épült fel, bármely alakban ennek a formulának engedelmeskedik!

* E közleménynek — bár nem egy matematikai összefüggéseket kereső munka ismeretes már — a Folyóiratban azért adtam helyet, mert az eddigi elmefuttatásoktól eltérően, összefoglaló magyarázatokat tud adni. A szerzőnek terjedelmes, sokszor meglepő eredményeket feltáró munkáját itt nem volt lehetséges közölni, ezt a néhány részletet tartalmazó kivonatot az érdeklődők figyelmébe ajánlom.

Szerk.

Ebből következik:

az atomsúly gyök,
a rendszám négyzet,
az alfa sugárzás csökkenő és növekvő irányú számtani
haladvány,
a béta sugárzás csak növekvő irányú számtani haladvány,
az urán-thorium-actinium sorozat ismétlés nélküli kombi-
náció! stb.

Ezen megállapításokhoz egy új matematikai kifejezés segített, mely egy csapásra minden erőlködés és spekuláció nélkül minden kérdésre megfelel.

Gondolatmenet a következő: Ha gyököt vonunk, az eredmény véges, vagy végszerűtlen; kérdés, kifejezhető-e bármely szám bármely gyöke valamely összetett kifejezésben avval a megszorítással, ha végrehajtjuk a négyzetre, köbre vagy a kívánt hatványra emelést, hiánytalanul, maradék nélkül a kívánt számhoz jutunk-e?

Erre a kérdésre is igennel tudok felelni! Azt is megállapítottam, hogy jónevű matematikusok ezt a kifejezést nem ismerik, tehát új, ilyen nincs a matematikában, de nem is tudnak vele mit kezdeni, mert a *csak* matematikus nem ismeri kémiai vonatkozását, meg van elégedve az eddig bevezetett és elfogadott gyökvonási művelettel. Nehézség még ott is mutatkozik, hogy nem minden kémikus egyúttal matematikus is és akiknek elgondolásumat, dolgozatom vázlatát már bemutattam, hisznek benne, csodálkoznak rajta, sőt még a hitetlen is annyit beismer, hogy „úgy látszik, ez mégis csak valami“, de kételkedik (és joggal) számtani csalihatatlanságában, mert sem diákkorában nem tanították erre, sem a *mai* könyvekben sincs ez még letárgyalva!

Előre kell bocsátanom, hogy a szükséges zárójelet a továbbiakban majd mellőzöm, részint azért, mert a kérdezett szakemberek sem adtak erre határozott választ, részint nyomdatechnikai okokból, hogy a szedést megkönnyítsem, no meg a helyszűke is erre kényszerít.

Tehát: Ötnek a négyzetgyökét ezen új formában így írom fel:

$$\sqrt{5} = \left(\frac{9}{4}\right)^{-1}$$

Ha most a kifejezés minden egyes tagját külön-külön négyzetre emelem és a jelölt kivonást is elvégzem, maradék nélkül öthöz jutok:

$$\frac{81-1}{16} = \frac{80}{16} = 5$$

Ez tulajdonképpen á négyzet minus bé négyzet, ami viszont eredetileg $(a+b) \cdot (a-b)$.

A kifejezés első része 9/4 kilenc-negyed egy tizedes pontossággal megfelel 5 valószínű négyzetgyökének.

A fenti kifejezés szigorú törvényszerűséggel hasonlóképpen és elég gyorsan konvergál, mint mikor a kör kerületét szabályos sokszögekkel igyekszünk minél pontosabban megállapítani, mert már a negyedik lépésben így alakul:

$$\frac{5374978561-1}{2403763488} \text{ ennek négyzete } \frac{28890394531209630721-1}{5778078906241926144} = 5$$

Ez már nagyon jól megközelíti ötnek valóságos négyzetgyökét; a minus egy a végtelenségig fennáll, szerintem ez a minus egy nem más, mint az a két zérus, amit a gyökvonásnál a végtelenségig leveszünk!

Folytatva a kifejezéseket, lesz:

$$\sqrt{7} = \left(\frac{11}{4}\right)^{-3} \quad \sqrt{9} = \left(\frac{13}{4}\right)^{-5} \quad \text{stb.}$$

A kiindulás a minus eggyel mindig az a szám, mely olyan szám előtt vagy után áll, melynek négyzetgyöke véges, tehát ebben az esetben négy. Tehát $4+5=9$; $4+7=11$; $4+9=13$ stb. A további matematikai magyarázatot most mellőznöm kell, mert más-különben nem marad hely a kémiai résznek!

Kapok tehát a minus egy-három-öt szempontjából egy számtani haladványt és ha most az 5, 7, 9... számokat rendszámoknak nevezem el, akkor a behajtott lapon közölt tabellához jutok.

Vizsgáljuk csak át! A szakember az első pillanatban (tapasztalatból tudom) a halogéneket meg a nemesgázokat keresi egymás alatt, amit itt nem minden esetben talál meg. A klór és a bróm egymás alá került, a jód már messze esik! De vajjon megjelenésükben is nem távol esnek egymástól? A helium, oxigén és a neon egymás alá került, amiről Ramsay azt hiszi, hogy a neon egy helium és egy oxigén atom egyesüléséből keletkezik.

De nézzük a fontosabb tényezőket!

Az atomsúlyzavar itt már nincs! Ez a számtani oka és értelme! Nagyon helyes volt a tudósok álláspontja, hogy nem mereven csak a növekvő atomsúly sorrendjében állapodtak meg és fogadták el a periodus rendszert!

A páros és páratlan vegyértékek külön válnak!

Kristályforma: E sorok írójának nincs módjában sokezer nyi kristályformát kivizsgálni, csak megelégszik annak a megállapításával, hogy ha a halogének kockában kristályosodnak, a képletek nevezőiben megtaláljuk a 4-et és a többszörösét a 8-at és 12-t; a berillium hexagonálba, nevezőjében meg van a 6-os, a grafit hatszögbe, a carboneumnál szintén megtaláljuk a 6-ost, de a kettést is, hat meg kettő az nyolc, miért ne lehetne összefüggést keresni a gyémánt nyolcszögbe kívánczó kristályosodásával; a fixírsó is hatszögbe kristályosodik, a sulfurnál is meg van a 6-os szám a nevezőben; ez irányt mutat a kristályosodás számtani törvényeinek!

Kristályvíz: Úgy látszik ezekkel a kifejezésekkel különféle-képen lehet manipulálni, mert ha e kifejezések pozitív és negatív tagjait összeadjuk vagy kivonjuk és mint áltörtet fogjuk fel, ezt egész számmal fejezzük ki, a kristályvíz számaival egyező adatokat kapunk. Ezt sem volt módomban ezernyi sónak kristályvizét kivizsgálnom, csak néhány jellemző példával szeretnék rámutatni.

Rézszulfát $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	kén $\frac{41+9}{10} = \frac{50}{10} = 5$
Hidrogénkloroplatinát $\text{H}_2(\text{PtCl}_6) + 6\text{H}_2\text{O}$	klór $\frac{53+19}{12} = \frac{72}{12} = 6$
Kálciumklorid $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	klór mint fentebb 6
Kálciumpermanganát $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$	kalcium $\frac{45+5}{10} = \frac{50}{10} = 5$
Cinkszulfát $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	cink $\frac{79+19}{14} = \frac{98}{14} = 7$
Vas(2)klorid $\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	a klór másik kifejezése $\frac{33+1}{8} = \frac{32}{4} = 4$
Vas(2)szulfát $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	vas $\frac{75+23}{14} = \frac{98}{14} = 7$
Vas(3)jodát $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{J}_2\text{O}_5 + 8\text{H}_2\text{O}$	jód $\frac{117+11}{16} = \frac{128}{16} = 8$
Vas(3)foszfát $\text{Fe}(\text{PO}_4) + 4\text{H}_2\text{O}$	foszfor $\frac{31+1}{8} = \frac{32}{8} = 4$
Vas(3)klorid $\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$	klór $\frac{53+19}{12} = \frac{72}{12} = 6$

A fenti nagyszerűen egyező adatokból azt a merész kijelentést lehet tenni, hogy az egyszerű sók (vagy talán általában) annyi molekula vízzel kristályosodnak, mint amennyi azon elemnek képleteim összegvont, lerövidített száma, mely az illető vegyületben dominál!

Hogy például a vasgálic magasabb hőmérsékletre hevítve csak egy molekula vizet tartalmaz, ennek okát és értelmét vizsgálva, ez már távoli kutató munkák feladata.

Ólommal kezdődik az utolsó sor! Ez a számtani magyarázata, hogy az uránbomlás ólommal végződik, de egyúttal élesen rávilágít az actinium „elágazásra” is!

Szimmetria centrum: A nevezőim kettőtől huszonkettőig terjednek, összesen tizenegy féle nevező van. Tény, hogy a 32 kristályosztályból 11-nek van szimmetria centruma. Ez az összefüggés is talán a véletlen játéka?

Alfa sugárzás: Mikor a berilliumból szén lesz, vagy alfa sugarak hatására az alumíniumból rádióaktív foszfor, tulajdonképpen nincs ugrás két hellyel odébb, mint ahogy eddig tanítják, hanem számtanilag ebben a haladványban egymásra következnek.

Atomok és molekulák: A kén széndiszulfidos oldatában forrás-pontemelkedéséből „ítélve” 8 atomos molekulát alkot. Így tanítja ma ezt a tudomány; képleteim ügylátszik erre a területre is fényt fognak deríteni, mert:

$$\frac{25+7}{6} = \frac{18}{6} = 3 \quad \text{és} \quad \frac{41+9}{10} = 5$$

Bármely kifejezésemben a számlálók összege vagy különbsége a rendszám kétszerese akár a heliumnál, vagy az uránnál. Az uránnál a fölös neutronok száma 54, ez a kifejezéseimben bizonyos *szám-tani haladvány* egyik tagja.

Orto, meta, para állás: A kémikusok ma még kénytelenek megelégedni avval, hogy önkényesen kijelölik a hatszög különböző pontjait ezen kémiai árnyalatok jelölésére. Képleteimmel ezt úgy magyarázom, hogy az orto-meta-para állás ezen gyökök vagy talán négyzeteknek (tehát számoknak!) egymáshoz való különböző viszonya!

A nevezők egymás közti különbsége mindenütt négy! Önkénytelenül is a heliumra kell gondolnunk, ez is bizonyára a számszerű magyarázatát fogja majd adni az átalakulásoknak!

A hidrogént a kémikusok a periodus rendszerben nem tudják hová tenni, én *szám-tanilag nem tudom honnan elővenni!* Csodálom a kutatóknak azt a sok energiát pazarló fáradságát, míg erre az elhatározásra jutottak sötétben tapogatózva. Így „szám-tanilag“ ölünkbe hull a megoldás!

Béta sugárzás, elektronrendszer: A legnagyobb rendszámú elemeknél 7 elektronhéjba képzeljük (!) az elektronokat rendezve, — tanítja a mai tudomány.

Nézzük már most a képleteimet!

Ha az előbb említett szám-tani haladványt (a 107-ik oldalon) egy irányban, csak növekvőleg építjük fel, minden erőlködés nélkül éppen 7 oszlop „jön ki“. Ha most képleteim pozitív tagjait az alábbiak szerint ismétlés nélküli kombinációba veszem, összeadom, majd felezem (nb. felezési idő) érdekes adatokhoz jutok!

86. Radon (Emanatió)-t a következő képleteim alkotják:

87—85	95—77	111—61	135—37	167—5	207—35
2	6	10	14	18	22

Az első négy képlet az elektronrendszer számai

87	95	111	135	111	135	135	
plus	87	87	87	95	95	111	
	182	198	222	206	230	246	
plus		182	182	182	182	182	
		380	404	388	412	428	
fele		190	202	194	206	214	Actinium A és RaB, C, C'
			222	206	230	246	
plus			198	198	198	198	
			420	404	428	444	
fele			210	202	214	222	Ac. X. és RaEm.
				206	230	246	
plus				222	222	222	
				428	452	468	
fele				214	226	234	Uran X ₁ X ₂ II

	230	246	
plus	206	206	
	436	452	
fele	218	226	Ac, Rd Ac, Ra
		246	
plus		230	
		476	
fele		238	Uran

Helyszűke miatt csak ezt az egy példát tudom itt bemutatni, bár az egész sorozat ki van már fejtve és kijelenthetem, hogy a tudomány mai azon megállapítása, hogy az actinium sorozat számai csak hypothetikusak, számtanilag is helytállók! A helium az elektron-rendszerbe helyettesített képletém szerint három minus egy, per kettő. A kémikusok megállapítanak egy kérdőjeles három atomsúlyú heliumot. Igazuk van, számtanilag is áll!

Fenti példa hivatott az izotopia és izobar fogalmaink számtani megértéséhez.

De nemcsak a kristályszerkezetre fognak képleteim fényt deríteni, hanem *a természetes atomsúlyok* megállapításához is értékes adatokat fog ez szolgáltatni.

Az atomsúlyról egyelőre csak annyit, hogy az eddig még bizonytalan nevű és meg nem állapított atomsúlyú

85 rendszámú elemnek 215·73557692... és a

87 " " 221·787500

természetes atomsúlyúnak kell lenni a különbséggel, ha majd beigazolódik, hogy az oxigén természetes atomsúlya nem kereken 16 és a fény-hő-energia veszteségeket is figyelembe vesszük, amit e sorok írójának nincs módjában mérésekkel megállapítani.

Kérem ezért a kutatókat, hogy ebben az irányban végezzék vizsgálataikat.

Örülnek, ha ez mielőbb bekövetkeznék, mert ennek beigazolódása e merész gondolat diadalát jelenti majd s a ma még hitetlenséget is a hívők táborába tömöríti!

Mathematische Chemie.

Jede Wurzel jedwelcher Zahl kann mit strenger Gesetzmässigkeit festgestellt werden zusammengeordneten Ausdrücken, endlich aufgeschrieben werden mit der Beschränkung, dass wenn wir die fragliche Quadrat, Kubik oder Potenz Erhebung durchführen, ohne Überrest zur gewünschten Zahl gelangen.

Mit dieser neuen, offiziell noch nicht angenommenen Formel können chemische Begriffe mathematisch definiert werden, wie z. B:

1. dass die α und β Strahlungen von einander abweichende mathematische Progressionen sind,
2. dass das Atomgewicht eine Wurzel bildet,
3. die Ordnungszahl ein Quadrat,
4. die Serie Uran, Thorium, Actinium eine wiederholungslose Combination ist,
5. es zeigt die mathematische Ursache und den Grund, weshalb die Uran-Serie mit Blei endet, weshalb bei Actinium sich „Verzweigung“ zeigt,
6. bestimmt eine neue Richtung für Kristallforscher (Kristallwasser, Kristallform, Symmetrie-Zentrum) und

Rendszám					
46	47-45		55-37	71-21	
47		51-43		63-31	83-11
48	49-47		57-39	73-23	
49		53-45		65-33	85-13
50	51-49		59-41	75-25	99-1 új oszlop!
51		55-47		67-35	87-15
52	53-51		61-43	77-27	14
53		57-49		69-37	101-3
54	55-53		63-45	79-29	89-17
55		59-51		71-39	103-5 . . . Xenon
56	57-55		65-47	81-31	91-19
57		61-53		73-41	105-7
58	59-57		67-49	83-33	93-21
59		63-55		75-43	107-9
60	61-59		69-51	85-35	95-23
61		65-57		77-45	109-11
62	63-61		71-53	87-37	97-25
63		67-59		79-47	111-13
64	65-63		73-55	89-39	99-27
65		69-61		81-49	113-15
66	67-65		75-57	91-41	101-29
67		71-63		83-51	115-17
68	69-67		77-59	93-43	103-31
69		73-65		85-53	117-19
70	71-69		79-61	95-45	105-33
71		75-67		87-55	119-21
72	73-71		81-63	97-47	107-35
73		77-69		89-57	121-23
74	75-73		83-65	99-49	109-37
75		79-71		91-59	123-25
76	77-75		85-67	101-51	111-39
77		81-73		93-61	125-27
78	79-77		87-69	103-53	113-41
79		83-75		95-63	127-29
80	81-79		89-71	105-55	115-43
81		85-77		97-65	129-31
82	83-81		91-73	107-57	117-45
83		87-79		99-67	123-51
84	85-83		93-75	109-59	119-47
85		89-81		101-69	133-35
86	87-85		95-77	111-61	121-49
87		91-83		103-71	135-37 . . . Radon
88	89-87		97-79	113-63	123-51
89		93-85		105-73	137-39
90	91-89		99-81	115-65	125-53
91		95-87		107-75	139-41
92	93-91		101-83	117-67	127-55
93		97-89		109-77	141-43
					129-57

Ezen tabellához idézek egy megállapítást: „A magasabb periodusoknál már megkezdődik a következő csoport kiépítése, még mielőtt az előző feltöltődött volna.“ A xenon előtt tényleg, már számtanilag is megkezdődik az új oszlop! Egyébként is a tabella a szakemberek szemében bizonyára elismerésre fog találni!

Számtanilag kénytelen voltam 93-as rendszámot is számításba venni, a kutatások remélem ezt is igazolni fogják!

Az elemek száma tulajdonképpen négyzetek összege, a 91-nél nincs megállás, sem 97 vagy akár 112-nél, hanem a következő állomás 91 plus 7-nek négyzete 49, vagyis 140, továbbá plus 8 négyzete 64 és így tovább!

Ebből az következik, hogy ha a csillagászok és fizikusok megállapítják a legnehezebb atomsúlyú elemet, ebből kiszámítható, hogy a világegyetemben hányadik körön fekszünk és így egy valóságos törttel ki tudom fejezni, hogy a Tejút, amihez mi is tartozunk, a világ rádiusán $6/79$ vagy $23/77$ -en kering!

13. Al	11. Na
$\frac{17-9}{4}$ és $\frac{29-3}{8}$	$\frac{15-7}{4}$ és $\frac{27-5}{8}$

33. As	31. Ga	29. Cu	27. Co	25. Mn	23. V
$\frac{49-17}{8}$ és $\frac{69-3}{12}$	$\frac{47-15}{8}$ és $\frac{67-5}{12}$	$\frac{45-13}{8}$ és $\frac{65-7}{12}$	$\frac{43-11}{8}$ és $\frac{63-9}{12}$	$\frac{41-9}{8}$ és $\frac{61-11}{12}$	$\frac{39-7}{8}$ és $\frac{59-13}{12}$

61. II	59. Pr	57. La	55. Cs	53. J	51. Sb	49. In	47. Ag	45. Rh	43. Ma
$\frac{97-25}{12}$ és $\frac{125-3}{16}$	$\frac{95-23}{12}$ és $\frac{123-5}{16}$	$\frac{93-21}{12}$ és $\frac{121-7}{16}$	$\frac{91-19}{12}$ és $\frac{119-9}{16}$	$\frac{89-17}{12}$ és $\frac{117-11}{16}$	$\frac{87-15}{12}$ és $\frac{115-13}{16}$	$\frac{85-13}{12}$ és $\frac{113-15}{16}$	$\frac{83-11}{12}$ és $\frac{111-17}{16}$	$\frac{81-9}{12}$ és $\frac{109-19}{16}$	$\frac{79-7}{12}$ és $\frac{107-21}{16}$

93. ?	91. Pa	89. Ac	87. ?	85. ?	83. Bi	81. Tl	79. Au	77. Ir	75. Re	73. Ta	71. Cp
?	$\frac{155-27}{16}$ és $\frac{191-9}{20}$	$\frac{153-25}{16}$ és $\frac{189-11}{20}$	$\frac{151-23}{16}$ és $\frac{187-13}{20}$	$\frac{149-21}{16}$ és $\frac{185-15}{20}$	$\frac{147-19}{16}$ és $\frac{183-17}{20}$	$\frac{145-17}{16}$ és $\frac{181-19}{20}$	$\frac{143-15}{16}$ és $\frac{179-21}{20}$	$\frac{141-13}{16}$ és $\frac{177-23}{20}$	$\frac{139-11}{16}$ és $\frac{175-25}{20}$	$\frac{137-9}{16}$ és $\frac{173-27}{20}$	$\frac{135-7}{16}$ és $\frac{171-29}{20}$

Lu	67. Ho	65. Tb
$\frac{169-31}{20}$	$\frac{131-3}{16}$ és $\frac{167-33}{20}$	$\frac{129-1}{16}$ és $\frac{165-35}{20}$

82. Pb	84. Po	86. Rn	88. Ra	90. Th	92. U
$\frac{163-1}{18} \text{ és } \frac{203-39}{22}$	$\frac{165-3}{18} \text{ és } \frac{205-37}{22}$	$\frac{167-5}{18} \text{ és } \frac{207-35}{22}$	$\frac{169-7}{18} \text{ és } \frac{209-33}{22}$	$\frac{171-9}{18} \text{ és } \frac{211-31}{22}$	$\frac{173-11}{18} \text{ és } \frac{213-29}{22}$

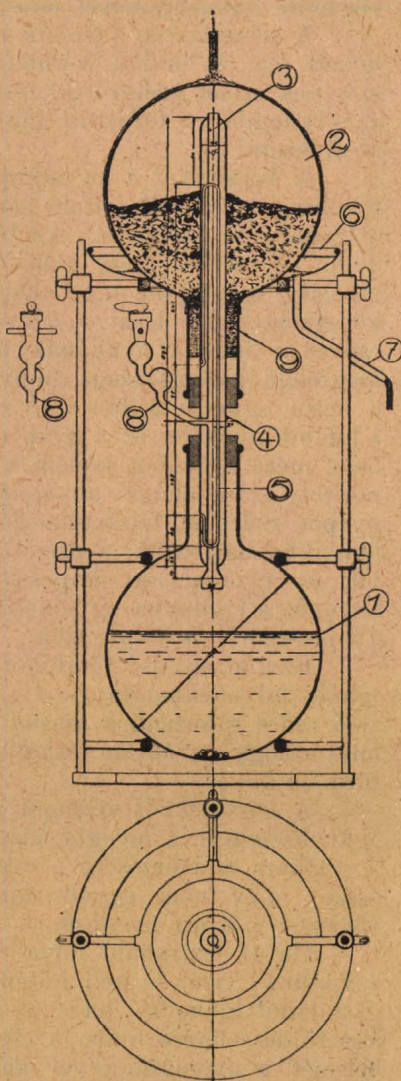
Extraháló készülék.

Dr. Sólyom Barna Zoltán-tól.

Érk. 1942. VI. 18.

Az alább leírt extraháló készülék bármely laboratóriumban összeállítható oly módon, hogy azzal tetszésszerű mennyiségű anyagot, több kg-t, vagy néhány g-t — levegőtől mentes térben, alacsonyabb hőfokon, mint az oldószer forráspontja, normális nyomáson és oldószerveszteség nélkül extrahálhassunk. Mivel a készülék teljesen üvegből készült olyan oldószerek is használhatók, ill. olyan anyagok is extrahálhatók, melyek a fémeket megtámadják.

A készülék két egymással szembe fordított függőlegesen elhelyezett hosszúnyakú lombikból áll (1) (2). A választandó lombik nagyságát, az extrahálendő anyag mennyisége szabja meg. Lehetőleg olyan nagy lombikot választunk, hogy a porított extrahálendő anyag félig megtöltsse. A két lombikot gumi, vagy oldószer ellenálló anyagból készült dugón átvezetett üvegcső köti össze (3), melynek alsó vége az alsó lombik (2) nyakánál végződik, felső vége pedig néhány cm-rel a felső lombik (1) feneké alatt marad. Az alsó lombikba öntött extraháló folyadék gőzei ezen a csövön emelkednek fel a felső (1) lombikba. Ezt a gőzvezető csövet, főleg nagyobb készülékeknél célszerű üvegköpennyel (4) körülfogni, hogy a (3) csövet a környezettől hőszempontjából elszigeteljük és így a benne felfelé áramló gőzök lecsapódását a legkevesebbre csökkentjük. A szigetelő köpenyben (4) helyeztem el a leszívó kanyarcsövet (5), mely a felső lombik dugója fölött torkollik a lombik nyakába, innen merőlegesen felfelé emelkedik, a felső lombik közepénél valamivel magasabban átfordul és függőlegesen lefelé halad az alsó lombikba, melybe kis hurok képzése után a szigetelő (4) csövön át betorkollik. A leszívó cső mérete a készülék működése szempontjából igen fontos. Ha keresztmetszet szűk, az extraháló folyadék nem szakad meg, hanem folytonosan kering, a felső lombik nem telik meg folyadékkal s az át-



öblítés elmarad. Ha a leszívócső bő, kapilláris erők nem lépnek fel és a leszívás nem indul meg, hanem csak átfolyás van. Tapasztalatom szerint, alkohol, acetón, benzol, széntetraklorid esetében legalkalmasabb olyan leszívó cső, melynek belső átmérője 2.5–3.00 mm között van. A gőzvezető cső az alsó lombikba a szigetelő köpenybe úgy forrasztandó be, hogy tölcseresen kiszélesedjék. Erre azért van szükség, mert a leszívásnál a cső oldalán lefolyó oldószer könnyen a felszálló gőzök áramlási körébe kerülhet és a gőzvezető csőbe jutva a felszálló gőzök magukkal ragadhatják.

A gőzvezető csőnek (3) a (4) köpenyen át a két egymással szemben álló lombik nyaka között kivezetése (8) van, mely két gömbben és elzáró vakuum csapban végződik, mely 180° elforgatással a két végződés valamelyikével létesít összeköttetést.

A készülékhez tartozik még a (1) lombik nyakára feszesen felhúzott ca. a lombik kerületével egyenlő átmérőjű gumigallér (6), melynek szélét acéldróttal merevítjük. Ennek a gallérnak a feladata az (1) lombikra folytatott hűtővizet felfogni és a (7) levezető csővön át elvezetni.

A készüléket a következőképen helyezzük üzembe. A felső (1) lombikot, nyakával felfelé parafagyűrűbe állítva kb. félig megtöltjük extrahálendő anyaggal. Azután a (3) (4) gőzvezető csőre ráhúzzuk a dugót oly módon, hogy a leszívó cső és dugó között legalább 10 mm távolság maradjon, mert különben a dugó esetleges megduzzadása következtében a leszívó cső nyílása elzáródhat. Azután a gőzvezető csövet a lombik nyakának megfelelő hosszúságban és átmérőjének megfelelő vastagságban (9) üveggyapottal, közönséges gyapottal vagy a kettő egymás fölibe való rétegzésével betekerjük oly módon, hogy a lombik nyakába ez a gyapot-tekerccsel ellátott cső szorosan menjen bele, mert a gyapot képezi a szűrőt, mely megakadályozza a finomra porított extrahálendő anyagnak az alsó lombikba való jutását. Az így gyapot szűrővel felszerelt gőzvezető csövet a nyakkal felfelé álló lombikba helyezzük, a dugót erősen beszorítjuk, a lombikot felfordítjuk és rázogatóval kapcsolatos forgó mozgással az extrahálendő anyagot a lombikba egyenletesen elosztjuk és a lombik nyakában lévő gyapot-szűrőt is tömörítjük.

Ezután az alsó lombikot (2) felénél magasabban megtöltjük extraháló folyadékkal és 8–10 db horzsakövet dobunk bele. A gőzvezető csőre ráhúzzuk a második dugót és a készüléket összeszereljük, mint ahogy az ábrán látható, s azután az álványzattal együtt vízfürdőbe állítjuk.

A készülékből vizsugár szivattyúval a (8) cső csapjának egyik ágán keresztül a levegőt kiszívjuk legalább 100 mm Hg nyomásig. A vacuum ellenőrzésére a csap másik ágát nyomásmérővel köthetjük össze, mely nem egyéb mint kb. 80 cm. hosszú Hg-t tartalmazó edénybe mártott üvegcső.

Ha az extraháló folyadék szivatas alatt már forrásnak indulna, a vízfürdő vizét le kell hűteni, mert a készülék csakis úgy fog kifogástalanul működni, ha a nyomás 100 mm-nél nem nagyobb. A kellő légritkítás elérése után, a csap 180° -ra való elforgatásával a lombik belsejét a nyomásmérővel kötjük össze és a légszivattyú vezetékeit

lekapcsoljuk. A vízfürdő vizének felmelegítésével a lombikban lévő folyadékot forrásba hozzuk, amikor is gőzök a (3) csövön át a felső lombikba áramlanak ott a lombikra folytatott víz hűtő hatására lecsapódnak és a lombik lassan addig telik meg folyadékkal, míg a kanyarcső tetejét el nem érte, amikor is a leszívás megindul és a folyamat ismétlődik.

A készülék kifogástalan működésének, az abszolút záráson kívül még egyik feltétele az, hogy az extraháló folyadék egységes legyen, azaz forrponjtjának szélső határai 5° -on belül maradjanak.

Természetes a dugók helyett maró folyadékok esetében köszörlület is alkalmazható.

Extractions-Apparat.

Es wird ein neuer, in jedem Laboratorium aus zwei Rundkolben leicht zusammenstellbarer, Extractions-Apparat beschrieben.

B. Z. Solyom.

Indikátorok aktivált adszorpciója elmállott kristályfelületeken.

Karlovitx László-tól.

Érk. 1942. VII. 2.

Egyes indikátorok adszorbeált állapotban és semleges közegben megfelelő körülmények között ugyanazokat a savanyú vagy lúgos színeket vehetik fel, mint savanyú vagy lúgos elektrolit oldatokban.

Dimethylamidoazobenzol (Dimethylsárga, a következőkben röviden csak DS) benzines oldatából bolusra (fehér anyag, kaolin) élénk ciklámen-piros színnel adszorbeálódik. Éteres vagy alkoholos oldatból nem történik adszorpció. A benzines szuszpenzió ciklámen-piros színe azonnal sárgára változik, ha a benzinhoz csak néhány tized %-nyi semleges alkoholt elegyítünk.

DS bolussal nemcsak benzines oldatban ad piros színt, hanem a bolust száraz eldörzsölés útján is rózsaszínűre festi, sőt elég a kristályos DS-et bolussal összerázni és huzamosabb ideig (több óráig, egy-két napig) állni hagyni: a keverék rózsaszínű lesz. (Koncentráció $0.01-0.05\%$.)

Ha bolus helyett kalciumfoszfáttal, kalciumkarbonáttal, kolloid aluminium hidroxiddal, tejcukorral, stb. dörzsöljük el a DS-et, sárga színű adszorpciós terméket kapunk.

A boluson kívül még talcum, kiizzított aluminiumhidroxid, elmállott kalciumfoszfát, elmállott rézszulfát, fullerföld, stb. is rózsaszínű adszorpciós termékeket adnak. (Koncentráció mint fentebb itt is $0.01-0.05\%$.)

Ha a rózsaszínű adszorpciós termékeket különböző folyadékokkal elegyítjük azt látjuk, hogy benzinben, széntetrakloridban erős ciklámen-piros színű szuszpenziót kapunk, zsíros olajokkal, levendula olajjal átmeneti színt, ecetéter, acetont, alkoholokkal, vízzel sárga színt.

A sárga adszorpciós termékek bármely oldószerrel csak sárga színt adnak.

A dimethylsárga tehát az adszorbenstől, annak állapotától és a körülvevő közegtől (levegő, oldószer) függően veszi fel savanyú vagy lúgos színét olyan körülmények között, mikor H-ionok jelenlétéről, tehát ennél fogva a színváltozásoknak megfelelő H-ion koncentrációról szó sem lehet.

A fent leírt jelenségek főjellegzetességei a következőkben foglalhatók össze:

a) A száraz adszorpció.

DS-kristályok a legkülönbözőbb finoman porított szervetlen vagy szerves vegyületekkel összerázva vagy összedörzsölve mintegy szárazon feloldódnak és elosznak az illető adszorbens felületén. Az adszorpciós energia tehát nagyobb, mint a DS-kristály rácsenergiája. A folyamat pl. egy olajceppnek vízfelületen való szétterjedésével hasonlítható össze.

A felület elborítását a légszáraz állapotban adszorbeálva tartott vízréteg előmozdítja, kiszáritott anyagokkal a színeződés, tehát a száraz oldódás lényegesen hosszabb időt igényel. Ugyancsak elősegíti a felület elborítását a hőmérséklet emelése, hőmérséklet csökkenés viszont hátráltatólag hat. Különösen a nagyobb kristályok teljes szétesése hosszabb időt igényel, ez az oka annak, hogy az adszorpciós termékek színének kifejlődéséhez idő kell és hogy a szín állás közben egy ideig még erősödik.

b) A savanyú és lúgos színű adszorpció erőssége.

Ha valamely sárga színű adszorpciós terméket pl. DS + levegőn elmállott mész vagy DS + kalciumfoszfát, valamely olyan anyaggal rázunk össze, mely piros színnel adszorbeálna, pl. bolussal, azt látjuk, hogy a keverék sárga színe rózsaszínűre változik. A bolus tehát leoldotta a mész felületéről a DS-et és azt az erősen lúgos mész jelenléte dacára is a savanyú rózsaszínnel adszorbeálta.

Ha másrészt valamely rózsaszínű adszorpciós terméket rázunk össze egy sárgán adszorbeáló anyaggal, nem következik be színváltozás.

A DS tehát a piros savanyú színű adszorpció esetén erősebben kötődik az adszorbenshez, mint a sárga lúgos színű adszorpció esetében.

c) A savanyú vagy lúgos színű adszorpció bekövetkezésének feltétele.

Rózsaszínű, tehát savanyú színű adszorpció pl. a következő vegyületeken következik be: bolus, talcum, kiizzított Al-hidroxid, elmállott Al-, Zn-, Ca-szulfátok, stb. Mindezek a vegyületek elmállott kristályok, egyébként nagyon eltérő összetételűek. Elmállott kristályfelületek szabad felületi energiájának azonban különösen az aktív központokban lényegesen nagyobbak kell lennie az ép kristályfelületek szabad felületi energiájánál, ezért erősebb a savanyú színű rózsaszín adszorpció.

Sárga, lúgos színnel adszorbeálnak a fentiekkel ellentétben pl. a Ca-foszfát, Ba-szulfát, Ca-karbonát, Mg-karbonát, Al-hidroxid, el nem mállott Al-szulfát és szerves vegyületek, mint keményítő, tejcukor, stb.

Több lúgos színnel adszorbeáló anyag kristályvizétől való részbeni megfosztás után azonban már savanyú színnel adszorbeál (Ca-foszfát, Al-hidroxid), de levegőn állva — kétségtelenül vízfelvétel következtében — a savanyú szín ismét lúgosra változik. Különösen szembetűnő ez Al-hidroxidnál. Frissen kiújíztva és DS-el azonnal gyorsan összedörzsölve élénk skarlátpiros színt kapunk, mely levegőn állva néhány perc alatt citromsárgára változik. Üvegcsőbe forrasztva viszont a skarlátpiros szín korlátlanul megmarad.

A fentiekből következik, hogy az intenzív savanyú színű adszorpció a kristályfelületek vízvesztéséig következtében előállott megbomlásának, illetőleg ennek folytán nagy aktivitású helyek képződésének következménye. Nagy aktivitású központok kialakulásának feltétele még az, hogy az eredeti kristályszerkezet ne változzék meg, mert csak így maradhatnak szabadon azok az energiák, melyek addig a kristályvizet tartották megkötve. Ha az eredeti kristályszerkezet a vízvesztés következtében összeomlik, ill. átalakul, a vízvesztéséig folytán felszabadult energiák újra lekötődhetnek és így az erősen aktív központok újra eltűnhetnek.

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pl. mint várható, csak sárga színnel adszorbeál. Az égetett gipszen ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) az adszorpció már rózsaszínű, a teljesen vízmentesített, az agyonégetett gipsz ellenben már megint csak sárga színnel adszorbeál. Az agyonégetésnél a teljes vízvesztés után nyilván az eredeti kristályszerkezet összeomlása, ill. átalakulása is bekövetkezik, ez lehet az oka annak, hogy az agyonégetett gipsz nem képes újra vizet sem megkötni, de annak is, hogy az eddigi nagy aktivitású helyek eltűnnek.

d) Savanyú és lúgos színű adszorpció ugyanazon a felületen.

Töményebb DS-bolus keverékek (0.1—0.2%) előbb tiszta rózsaszínűek lesznek, színük azonban állás közben téglavörösre, átmeneti színre változik. Ez a következőképpen magyarázható: Előbb nyilván az aktív központok telítődnek festékekkel és azok azt a savanyú rózsaszínnel adszorbeálják. Ha több a festék, mint amennyit az aktív központok fel tudnak venni, úgy a felesleg csak a felület fennmaradó kevésbé aktív részein adszorbeálódhatik, de természetesen a kisebb aktivitás következtében már csak sárga lúgos színnel. A két szín keveréke adja azután az észlelt átmeneti színt.

A savanyú színű aktivált adszorpció tehát az erősen aktív központok jelenlétéhez van kötve, egyébként azonban független az adszorbens kémiai összetételétől. Erős aktív adszorpciót kapunk olyan vegyületekkel is, melyek közönséges értelemben nem tekinthetők adszorbensnek (Al-szulfát, Ca-szulfát), másrészt vannak igen nagy felületű anyagok, melyekkel nem jön létre aktivált adszorpció (pl. Mg-karbonát, Zn-oxid).

Az aktivált adszorpció fellépése nem jelenti azonban az adszorpció kvantitatív megnövekedését is. Egy bolus minta még kis koncentrációknál is csak átmeneti színnel adszorbeált. Ugyanez a minta kiizzítás után azonos koncentrációknál már tiszta rózsaszínű adszorpció termékeket adott. Különböző töménységű vizes methylenkék oldatokkal végzett kísérletek azt mutatták, hogy az adszorpció az izzítás után nem növekedett meg, ellenkezőleg, még kissé vissza-ment. Az izzítás folytán tehát a felület nagysága nem változott, csak aktivitása növekedett meg.

e) Az adszorpció termékét körülvevő közeg befolyása a savanyú vagy lúgos szín kialakulására.

A savanyú és lúgos színek kialakulása az adszorbensen és annak felületi állapotán kívül az adszorpció termékét körülvevő közegtől is függ.

Azok a folyadékok, melyekben a rózsaszínű adszorpció termékét szuszpendálva azoknak savanyú ciklámen-piros adszorpció színe megmarad, mint pl. benzin, paraffinek, széntetraklorid, benzol, nem polárosak, dielektromos állandójuk kicsi.

Erősen poláros, nagy dielektromos állandójú folyadékok, mint pl. víz, alkoholok, aceton, stb., a ciklámen-piros színt sárgára változtatják.

A két véglet között átmenetek is vannak, pl. levendula olaj.

Poláros és nem poláros folyadékok keverékében mindenkor a poláros hatás érvényesül, még akkor is, ha a poláros alkatrész csak egész kis mennyiségben, vagy csak szennyezésképpen van jelen. A poláros alkatrész mennyiségétől függően a ciklámen-piros savanyú szín vörösré, testszínre vagy sárgára változhatik még akkor is, ha a poláros alkatrész savanyú természetű, sőt sav. Rózsaszínű DS-bolus keveréket pl. híg savval (1n HCl) elegyítve a szuszpenzió színe sárgás testszínre változik, ellentétben az erős ciklámen-piros színnel, mely pl. benzinnel való elegyítésnél lép fel. A savnak tehát nem savanyú, hanem poláros hatása érvényesült.

Poláros anyagok jelenlétében nemcsak színváltozás következik be, hanem az adszorbeált DS sárga lúgos színnel le is oldódhatik az adszorbensről. Itt van az itt tárgyalt jelenségeknek az érintkezési pontja a kromatográfiás adszorpció eljárásokkal. (L.: Zechmeister—Cholnoky: Chromatographische Adsorptionsmethoden, Springer, Wien, 1938.)

DS bolusra szárazon — tehát levegőben — rózsaszínnel adszorbeálódik. A levegő dielektromos állandója kicsi, poláros anyagokat (vízgőz) csak elenyésző kis mértékben tartalmaz. Poláros folyadékok gőzeiben azonban (alkohol, éter) — még kis koncentrációk esetében is — a savanyú ciklámen-piros szín azonnal sárga lúgos színre változik. Ha a poláros gőztérből a port eltávolítjuk, a savanyú rózsaszín az adszorbeált folyadék elpárolgása után visszatér. Hogy a poláros gőzök hatása érvényesülhessen, éternél pl. elég a rózsaszín por fölött egy éteres üveget kinyitni, a kiömlő étergőzök a rózsaszínű port azonnal elhalványítják.

A dimethylamidoazobenzol nem az egyetlen indikátor, ill. festék, mely hasonló adszorpciós színváltozásokat ad. Aminoazobenzol, methylvörös, alizarin az adszorbenstől, annak állapotától és a körülvevő közegtől függően, de általában ugyanazzal a szabályszerűséggel veszik fel savanyú vagy lúgos színüket, mint a dimethylsárga. Hasonlóan pl. a kristályibolya is. A felsorolt festékek egy részének szerkezete teljesen elütö egymástól, akár csak az egyformán adszorbeáló adszorbensek összetétele is. Nyilvánvaló tehát, hogy a fent tárgyalt jelenségek nemcsak egy festéktípusra — pl. az azofestékekre — jellemző reakciók, hanem általánosabb jellegűek, akár csak a különböző indikátoroknak elektrolit oldatokban a pH-nak megfelelő színváltozásai függetlenek attól, hogy milyen szerkezetű vegyület az indikátor és hogy milyen savaktól származnak az oldatban levő H-ionok.

A felületi aktivitás mértéke, mely a különböző festékeknél a savanyú szín kiváltásához szükséges, különböző és az illető festékre jellemző. Methylvörös pl. több olyan anyagon is rózsaszínnel adszorbeálódik, amelyeken dimethylsárga csak sárga lúgos színt ad. Ilyenek pl. el nem mállott Ca-foszfát, Zn-oxid, kiszáritott Ca-klorid, stb. A methylvörösnél tehát a savanyú adszorpciós szín kiváltásához nyilván kisebb felületi aktivitás szükséges, mint a dimethylsárgánál. Ez korrespondál azzal a jelenséggel, hogy a methylvörös mint indikátor kisebb H-ion koncentrációnál veszi fel piros színét, mint a DS.

A festékmolekulába bevitt egyes csoportok, így pl. a dimethylamidoazobenzolnál a szulfo-csoport, megakadályozhatják a száraz adszorpciót és így a savanyú és lúgos színek kialakulását is. Így a DS-el ellentétben a methyloange nem alkalmas a fent leírt reakciókhoz.

*

Az előadottakból kitűnik, hogy a leírt adszorpciós színváltozások és az indikátoroknak különböző H-ion koncentrációjú oldatokban való színváltozásai között messzemenő hasonlóság áll fenn. *Elmállott kristályfelületek aktiv központjai ugyanazt az indikátor színváltozást idézik elő, mint oldatokban a H-ionok.* Bármennyire különbözők is azonban a körülmények, azonos színek és színváltozások csak úgy léphetnek fel, ha a festékmolekulában ugyanazok a változások mennek végbe vizes oldatban, mint adszorbeált állapotban. Ahhoz, hogy ennyire különböző körülmények között a festékmolekulák egyforma átalakuláson mehessenek át, *szükséges, hogy egyrészt a H-ionok hatása, másrészt az aktív helyek eredő hatása azonos legyen.* Kézenfekvő az a feltevés, hogy az egyik esetben a protonok, a másik esetben az aktív helyek eredő hatása elektrosztatikus úton befolyásolja a festékmolekulákat és ennek az elektrosztatikus hatásnak (polarizálódás, elektromér eltolódás, általában mezomér átalakulás) eredménye a színváltozás.

Azok a festékek, ill. indikátorok, melyek a leírt adszorpciós reakciókhoz használhatók — pl. dimethylsárga, alizarin, kristályibolya — mind olyanok, melyek különböző mezomér alakokat vehetnek fel. Az újabb felfogás szerint (pl. E. Müller: *Neuere Anschauungen der org. Chemie*, Springer, Berlin, 1940. 365 o.) a mezoméria lehetőségek megzavarása színváltozással jár. Vizes oldatban a mezo-

méria lehetőségek csökkenése és így a színváltozás protonok és a festék egyes p-elektronjainak egymáshatása következtében állhat elő. Elképzelhető már most, hogy az elmállott felületek aktív központjainak eredő hatása ugyanolyan módon kötheti le a festék egyes p-elektronjait, mint vizes oldatokban a protonok. *Míg tehát az adszorbenseknél az összetételtől függetlenül a nagy felületi aktivitású helyek jelenléte, ill. ezen aktív helyek megfelelő koncentrációja a döntő, a festékeknél a H-ionok által — vagy hasonló hatásra — befolyásolható mezomér átalakulási lehetőségek látszanak — a festék szerkezetétől egyebekben függetlenül — alapvetőknek.* Mezomér vegyületeknél a közbülső állapot — mikor az összes lehetséges mezomér alakok egymással egyensúlyban vannak — a legenergiaszegényebb, bármelyik lehetséges határeset energiagazdagabb. Átmenetek tehát energia-felvétellel vagy leadással járnak. Az ehhez szükséges energiát a tárgyalt adszorpciós színváltozásoknál csak az aktív helyek nagy szabad felületi energiája szolgáltathatja.

*

A leírt jelenségek legkiemelkedőbb jellemvonása a H-ionok és a nagy felületi aktivitású helyek azonos hatása indikátorokra. Kézenfekvőnek látszik ezért annak a megvizsgálása, hogy ezek a nagy aktivitású felületek nemcsak indikátorokra, hanem más vegyületekre is tudnak-e a H-ionokéval megegyező hatást kifejteni, különösen, hogy elérhető-e velük a H-ionokéval megegyező katalízis hatás.

*

A leírt adszorpciós jelenségek különböző gyakorlatilag is alkalmazható reakciókhoz is felhasználhatók.

1. *Mesterséges festés kimutatása zsiradékokban, pl. dimethyl-sárga (anilin vajsárga) vazelinben.*

A tiszta benzínben oldott vazelint bolussal elegyítjük: DS jelenlétében a szuszpenzió rózsaszínű lesz.

(Ez a reakció volt a jelen munka kiinduló pontja. Egy háborús sárga vazelinből, cinkoxidból és talcumból álló kenőcs már a készítéskor rózsaszínű lett. Kiderült, hogy a vazelin DS-el volt festve és ez a talcummal adta az észlelt rózsaszínt vazelinben, tehát nem poláros közegben.)

2. *Poláros és nem poláros folyadékok megkülönböztetése.*

Rózsaszínű DS-bolussal megkülönböztethetők pl. a benzín a motalkótól, sőt a benzol a xiloltól és a széntetraklorid az alkoholmentes kloroformtól is.

3. *Poláros szennyezések kimutatása nem poláros közegben.*

Rózsaszínű DS-bolussal csak a teljesen tiszta benzín ad ciklámén-piros szuszpenziót, nem kellően finomított, vagy hosszú állás közben elváltozott benzín már csak vörös — téglavörös színeket ad. Alkohol-szennyezés kimutatható benzínben, kloroformban.

4. *Adszorbensek aktivitásának megállapítása.*

A 4. oldal 2. bekezdéséből kitűnik, hogy két adszorbens aktivítása megegyező mennyiségi adszorpció dacára is különböző lehet.

5. Poláros gőzök kimutatása.

Alkohol gőzök levegőben még 1:50.000-es hígításban is (1 csepp alkohol 1 literben) kimutathatók: a rózsaszínű DS-bolus megsárgul.

* * *

A fent közöltek alapjait képezőmegfigyeléseket Pápán a „Városi Gyógyszertár” laboratóriumában végeztem 1941. év tavaszán és őszén, a jelen összefoglalás pedig Kievből készült 1942. év elején.

Felhasznált irodalom.

- H. Ulrich*: Physikalische Chemie, 1940.
J. Eggert: Physikalische Chemie, 1929.
Fricke: Feinstruktur von Festkörpern, Sonderheft der Kolloidzeitschrift, Band 96, Heft 2/3, 1941.
F. Ephraim: Anorganische Chemie, 1923.
Clayton: The emulsions, 1935.
A. v. Buzágh: Kolloidik, 1936.
Landolt—Börnstein: Tabellen, 1905.
Ullmann: Enzyklopädie, II. Aufl., 1928.
J. M. Kolthoff: Massanalyse I—II., 1928.
 „Farbindikatoren, 1926.
Mislowitzer: Wasserstoffionenkonzentration, 1928.
Zechmeister—Cholnoky: Die chromatographische Adsorptionsmethode, 1938.
P. Karrer: Organische Chemie, 1941.
E. Müller: Neuere Anschauungen der organischen Chemie, 1940.
H. E. Fierz: Farbenchemie, 1924.
 „ „ Künstliche organische Farbstoffe, 1926.

A szaccharóz összefoglaló kristályalaktana.

Írta: Vavrinecz Gábor.

(Befejezés.)

Ikek.

Társulás szempontjából általában háromféle kristálykifejlődést különböztetünk meg: 1. egyszerű kristály, amely egyetlen egyénből áll („egykristálnak” is nevezik), 2. iker, amely két vagy több egyednek meghatározott kristálytani irány szerinti összenövése által jön létre, 3. szabálytalan összenövés, amelynél az egymással érintkező vagy egymáson áthatoló egyedek kölcsönös helyzetét nem lehet kristálytanilag rögzíteni. A párhuzamos összenövés az 1. ponthoz tartozik, a sugaras vagy egyéb csoportok a 3-ikhoz. Egyszerű kristályok és ikek az a két társulási típus, amely matematikailag pontosan jellemezhető. Némely kristályfaj több típus vagy több kristálytani irány szerint képezhet ikeket. Különböző kristályfajok nem egyformán hajlamosak az ikerképződésre, azaz nem egyforma az *ikrek gyakorisági száma* (H =Häufigkeit, *Tokody*, 17), amely ennek a hajlamnak a fokmérője. A különböző ikertörvények vagy ikertípusok gyakoriságát a *Tokody-féle fontossági szám* (W =Wichtigkeit) mutatja meg.

Az ikrek kifejlődése többnyire erősen eltér az egyszerű kristályokétól. Ez nemcsak a habitusra (termetre), hanem a fellépő összalakzatokra is vonatkozik. A termet — ami alatt a különböző kristálytani irányokban való kifejlődésnek és bizonyos formák uralkodó fellépésének együttes eredményét értjük — ikreknél a b és c tengely irányában való fokozottabb növekedési hajlam hatására többnyire az a (100) véglap szerint táblás. Némelykor a c tengely irányában mutatkozik az erőteljesebb kifejlődés és ekkor oszlopos vagy tűs termete van a kristálynak. Bár a habitust *Nowacki* (32) szerint nem lehet szabatosan meghatározni, jellemzésére bizonyos fokig alkalmas az ikerkristályok c és b tengely irányában mért kiterjedésének hányadosa, a karcsúság ($\pi = \text{proceritas}$, *Schlankeit*, 21). Míg az egyszerű kristályokra megállapított karcsúság mindig kisebb egy-nél, az ikreké 0.5-től egészen 10-ig emelkedhet. Répalevekből származnak bizonyos időjárási és gyártási viszonyok mellett a karcsú (c tengely irányában megnyult) ikrek 1-nél nagyobb karcsúsággal, míg nádlevekből vagy tiszta oldatokból leváló ikrek rendszerint széles táblák (a b tengely irányában erősebb kifejlődéssel) és ezeknek karcsúsági hányadosa kisebb 1-nél.

Egy másik fontos adat az ikrek termetére az összenövés módja. Három típust különböztetünk meg (22) aszerint, hogy az ikret alkotó egyedek egymással a bal póluson (I.), vagy az I. véglapon (II.), vagy a jobb póluson (III.) nőttek össze; ezek között természetesen átmenetek is vannak. Az egyes típusokon belül további változatosságot idéz elő a két egyén egyenlő vagy különböző nagysága; ez különösen a II. típusnál fontos és itt szélső esetben úgynevezett rejtett ikrekhez vezethet. Rejtett ikreknél a kisebbik egyént a nagyobbik teljesen körülölte, úgy hogy a c tengely végein levő véglapok: c (001), r (101) és esetleg d (101) látszanak ki a másik egyénből. Ilyen esetben megkönnyíti a megkülönböztetést az egyszerű kristálytól az a jelenség, hogy a rejtett ikrek karcsúsága mindig nagy, az egyszerű kristályok karcsúságának többszöröse.

Ikrek növekedési sebessége rendszerint nagyobb, mint az egyszerű kristályoké: az ikrek átlagos súlya (m'') az egyszerű kristályok átlagsúlyának (m') több mint kétszeresét szokta kitenni, tehát az ikret alkotó egyének súlya nagyobb, mint a magánosoké. Különböző típusoknál más a növekedési sebesség, valamint a karcsúság is, amit legjobban a közös előfordulásból származó kristályoknál lehet észrevenni:

répaszirupban alacsony hőfokon nagyra növekedett kristályok:	t í p u s o k:		
	II.	rejtett	III.
a 2 egyénből álló iker viszony- lagos súlya	$\frac{m''}{m'} =$	2.33	2.53
			3.63
karcsúsági hányados	$\pi =$	2.1	3.4
			1.6

Chudoba (4) mutatott rá arra a jelenségre, hogy az ikreken más összalakzatok lépnek fel, mint egyszerű kristályokon és hogy rendszerint kevesebb kristályalak fejlődik ki rajtuk. Ez a jelenség legszembetűnőbb a szabályos rendszerbeli kristályokon, legkevésbé mu-

tatkozik az egy- és háromhajlású kristályokon. Tehát a nádeukornál nem várható, hogy ez a jelenség nagyon feltűnő lesz. E megállapítás helyességének ellenőrzésére tekintsük meg az egyszerű- és ikerkristályokra külön kiszámított összalakzati elterjedtségi számokat:

kristályalak	egyszerű	iker	kristályalak	egyszerű	iker
a (100)	93.8	96.7	i (201)	—	6.7
c (001)	84.4	76.7	q (011)	75.0	53.3
p (110)	93.8	93.3	q' (011)	21.9	6.7
p' (110)	100.0	100.0	o (111)	46.9	56.7
f (210)	9.4	6.7	o' (111)	6.2	—
f' (210)	9.4	6.7	w (111)	28.1	23.3
d (101)	46.9	60.0	w' (111)	9.4	—
r (101)	78.1	80.0			

Ikreknél a c (001) kisebb elterjedtségével szemben áll d (101) és különösen r (101) elterjedtségének növekedése, amely formák a c rovására erősebben szoktak kifejlődni. Az i (201) eddig csak ikrekben, az o' (111) és w' (111) pedig csak egyszerűeken volt megfigyelhető. Lényegesen csökken a q (011) elterjedtsége, mert — a többnyire I. típusú ikerösszenövés miatt — nem fejlődhetik ki; helyette o (111) ér el nagyobb jelentőséget. *Chudoba* megállapításával egyezően, ikrekben kevesebb kristályalak lép fel. Az összalakzatok felsorolásánál (III. táblázat) már közöltünk az egyszerű és ikerkristályokra külön-külön a lelőhelyi elterjedtséget. Az egyszerű kristályokon 32, ikrekben 30 összalakzat lép fel.

Az ikrek összalakzatai között nem szerepelnek a lapdúsabb kombinációk; eddig legfeljebb 9 kristályalakból álló összalakzatokat figyeltek meg ikrekben. Minthogy a kristályalakok fellépése (s ezáltal a kifejlődő összalakzatok is) az egyes ikertípusoknál különböző, a következő oldalon összeállítottuk az összalakzatok megoszlását az egyes ikertípusok között.

A típusok lelőhelyi elterjedtsége mindenekelőtt azt a tényt árulja el, hogy némely előfordulásban több típus is előfordul egymás mellett. Van olyan előfordulás is, amelyen három, sőt mind a négy típus egymás mellett előfordul. Az összalakzatok megoszlásánál tekintetbe kell vennünk az I. típus túlnyomó elterjedtségét és ezzel karöltve járó kombináció-gazdagságát. Azért itt nem is egyes típusok összalakzatainak számát kell vizsgálnunk, hanem ezek összetételét és típus-elterjedtségét. Az I. típus a q - (011) nélküli összalakzatokat kedveli (ilyenek vannak többségben és legjobban elterjedve); q helyett az o (111), w (111), sőt q' (011) jelenhet meg. A többi típusnál a jobboldali feles alakok, úgymint q' (011), o' (111), w' (111) és f' (210) hiányoznak teljesen, viszont q (011) fejlődik ki. A rejtett ikrek többnyire formákban gazdag összalakzatok annak ellenére, hogy a belső egyeden jóformán csak a véglap és ferde véglapok láthatók; itt a külső egyén határozza meg a kristály összalakzatát és habitusát.

T í p u s o k		I.	II.	rejtett	III.
Ikertípusok lelőhelyi elterjedtsége		66·2	10·6	3·5	4·9
" fontossága (w)		88	14	5	7
Összalakzatok lelőhelyi elterjedtsége:					
4	<i>acpp'</i>	—	7	—	—
	<i>app'r</i>	1	—	—	—
	<i>app'q</i>	—	—	20	—
	<i>afp'q</i>	1	—	—	—
5	<i>acpp'r</i>	11	20	20	14
	<i>acpp'o</i>	—	7	—	—
	<i>afp'q</i>	1	—	—	—
	<i>app'dr</i>	1	—	—	—
	<i>cpp'rq</i>	1	—	—	—
6	<i>acpp'dr</i>	76	73	—	14
	<i>acpp'rq</i>	12	13	—	43
	<i>acpp'ro</i>	—	7	—	—
	<i>app'dro</i>	2	7	—	—
7	<i>acpp'drp</i>	30	47	40	29
	<i>acpp'dro</i>	42	7	—	14
	<i>acpp'drw</i>	1	—	—	—
	<i>acpp'dqo</i>	—	7	—	—
	<i>acpp'rqo</i>	—	7	—	—
	<i>app'drqr</i>	—	—	40	14
8	<i>acpp'drqr</i>	16	20	20	14
	<i>acpp'drqrw</i>	1	—	—	—
	<i>acpp'drqr'o</i>	2	—	—	—
	<i>acpp'drow</i>	2	—	—	—
	<i>acpp'rqrw</i>	1	—	—	17
	<i>app'driqr</i>	—	—	20	14
9	<i>acpp'f'drqr</i>	1	—	—	—
	<i>acpp'f'drow</i>	1	—	—	—
	<i>acpp'driqr</i>	—	—	—	14
	<i>acpp'drqrw</i>	1	—	20	—
	<i>acpp'drqr'ow</i>	1	—	—	—

Paragenetikai elterjedtség.

A nagyszámú előfordulást, amelynek kristályait a vizsgálat körébe vontuk, már a felsorolásuknál bizonyos közös tulajdonság alapján három csoportba osztottuk: egy-egy csoportba a származás szempontjából nagyfokban hasonló előfordulásokat egyesítettük. Kétségtelen ugyanis, hogy az éghajlat, földrajzi fekvés, talaj, trágyázás, művelés, a növény fajtája és változata, érettségi és egészségi állapota stb. szerint a levek összetétele igen tág határok között ingadozik és ezt az ingadozást az időjárás meg a különféle műszaki eljárások csak fokozhatják. Mégis tagadhatatlan, hogy azonos növényfajnál, vagy pl. finomításnál olyan nagyfokú a levek összetételének hasonlósága, hogy hatása a többi felsorolt befolyás mellett is érvényre jut. Ezért indokolt a fenti három csoport felállítása és indokolt e három csoportra külön is megvizsgálni a kristályok tulajdonságait.

A földkéreg szolgáltatta kristályfajoknál, az ásványoknál a származás és előfordulás körülményeit összefoglalóan paragenézis szóval jelöli; valamely ásványfajnak azonos paragenézisekből származó kristályai bizonyos habitus- és viseletbeli rokonságot árulnak el és így alakítani mérőszámaik is bizonyos fokig hasonlóak. A paragenézisekre általánosan jellemző morfológiai értékszámokhoz úgy jutunk, ha az elterjedtséget az egyforma paragenézisű lelőhelyek csoportjára számítjuk ki. Az így nyert elterjedési számoktól különbözik a *Zedlitz* (31) féle paragenetikai elterjedtség, amelynek számszerű értéke azt jelenti, hogy valamilyen morfológiai elem a különböző paragenézisek hány százalékában fordul elő; ennek azonban a szaccharóz kristályalakjainak elterjedtsége és átlagos nagysági számát mutatja be a három paragenézisben.

IV. táblázat.

A szaccharóz kristályalakjainak paragenetikai elterjedési és nagysági számai.

	Finomítványok				Répa-termékek				Nád-termékek			
	F	P	M	G'	F	P	M	G'	F	P	M	G'
a	100	100	100	99.2	100	96.6	98.3	98.1	96.8	87.5	92.2	94.0
c	100	100	100	67.6	96.2	72.4	84.3	49.8	100	87.5	93.8	66.1
p	100	100	100	58.1	100	100	100	57.2	96.8	87.5	92.2	58.0
p'	100	100	100	72.3	100	100	100	96.5	100	100	100	80.2
f	3.1	4.2	3.6	0.03	—	—	—	—	3.2	12.5	7.8	1.2
f'	9.4	16.7	13.0	2.3	—	—	—	—	—	—	—	—
d	90.6	79.2	84.9	39.0	81.0	48.3	64.6	22.3	45.2	43.8	44.5	12.1
r	100	87.5	93.8	54.3	98.7	79.3	89.0	59.9	93.5	81.3	87.4	51.3
i	—	—	—	—	1.3	6.9	4.1	0.12	—	—	—	—
q	87.5	66.7	77.1	23.4	97.5	58.8	78.0	20.3	100	62.5	81.2	42.7
q'	18.8	37.5	28.2	4.0	1.3	3.4	2.4	0.05	—	—	—	—
o	37.5	62.5	50.0	10.4	59.5	51.7	55.6	5.9	16.1	43.7	29.9	1.9
o'	6.3	8.3	7.3	0.25	—	—	—	—	—	—	—	—
w	15.6	33.3	24.5	3.2	7.6	20.7	14.1	0.47	3.2	18.8	11.0	0.06
w'	9.4	12.5	11.0	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—

Amint az elterjedési számok összehasonlításából kitűnik, a finomítványokon lép fel a legtöbb kristályalak, és pedig 14, répatermékeken csak 11, nádtermékeken 10. Finomítványokon az *acpp'* alakok teljes (100%) elterjedést érnek el, itt tehát ezek típus- és habitusmeghatározó alakok; *r* ($10\bar{1}$) és *d* (101) is vezér-formává lép elő, *q* ellenben a három paragenézis között itt a legkevésbé elterjedt. A szfenoidok mindkét oldalon fellépnek, de a jobboldaliak ritkábban. Répából származó termékeknél csak a két félprizma *p* ($1\bar{1}0$) és *p'* (110) ér el teljes elterjedtséget; az *a* (100) fontossága már valamivel kisebb, *c* (001) még erősebben lép vissza, mert némely esetben *r* ($10\bar{1}$) teljesen átveszi szerepét. A szfenoidok többnyire csak a bal oldalon lépnek fel, de ott elég elterjedtek; *o* ($1\bar{1}1$) aránylag nagy elterjedtsége főleg az ikreknek köszönhető. Nádtermékeknél a bal félprizma *p* ($1\bar{1}0$) elterjedtsége csökken, mert *q* ($0\bar{1}1$) erősen kifejlődik, másrészt ikreknél az összenövés miatt eltakarást szenved. A *q* a

nádtermékeknel a legmagasabb elterjedtségi számokat éri el, sőt egyszerű kristályoknál teljes a lelőhelyi elterjedtsége; viszont d (101) az összes paragenezisek között a legkisebb értékeket veszi fel, ami ennek a formának erős háttérbe szorulását jelenti. A félalakok közül a jobboldalon kizárólag p' (110) lép fel, a többi jobb szfenoid a nádtermékeknel hiányzik.

A nagysági számokból megtudjuk, hogy a (100) minden paragenezisben uralkodik, p' (110) már sokkal kisebb értékszámot mutat, mert a táblás kifejlődés miatt lapjai elkeskenyednek. Ugyanez a magyarázat p (1 $\bar{1}$ 0) esetében is, csak hogy itt még az I. típusú ikreknel mutatkozó eltakarás is jelentkezik; a c (001) finomítványnál és nádnál a táblás vagy oszlopos kifejlődés miatt kisebbedik, répánál pedig az r (10 $\bar{1}$) előnyomulása következtében; ezzel kapcsolatban r itt csúcspontot ér el. A nagysági szám különösen d (101)-nél világít e forma valóságban alárendelt szerepére, holott elterjedtségi száma alapján néha a jellegzetes vezéralakok közé kerül; szerepének alárendelt volta különösen a nádtermékeknel tűnik ki. Fontos szerep jut q (0 $\bar{1}$ 1)-nak a cukornádból készült cukorkristályoknál; ez a forma néha erősen uralkodik, még nagyságban is, a többi fellépő kristályalak között, míg a másik két paragenezisben alárendeltebb feljett-ségű. A többi szfenoid nagysága és jelentősége fokozatosan csökken répánál és nádnál,

Az összalakzatok fellépését a három paragenezisben a III. táblázat jobb felében találjuk meg. Finomítványnál 24, répatermékeknel 29, nádtermékeknel 16 összalakzat jelenik meg. A répatermékeknel megállapított tetőzés, ill. az általa jelzett legnagyobbfokú változatosság inkább az előfordulások legnagyobb számával, mint a répalevelek összetételének változékonyságával magyarázható, mert hiszen a nádlevelek összetétele is széles határok között ingadozik. A nádtermékeknel mutatkozó kisebbsémmű változatosság az eddig megvizsgált anyag aránytalanul korlátozottabb voltára vezethető vissza. A finomítvány-paragenezis kombinációi általában lapdúsabbak; kilencnél több kristályalakból álló összalakzatok csakis finomítványokon voltak eddig megfigyelhetők. A III. táblázatot figyelemmel áttekintve, néhány összalakzat tűnik ki, amely mindhárom paragenezisben szerepel; ezek majdnem mindig az uralkodó vagy gyakori összalakzatok közül valók, ha az egyes paragenezisekben nem is egyformán gyakoriak.

A három paragenezis általános típusát csak úgy határozhatjuk meg, ha az egyszerű és iker kristályokat külön vesszük tekintetbe. Ez azért szükséges, mert 1. ikrek a lelőhelyek 75 %-án előfordulnak, 2. e lelőhelyeken átlag 20 % helyi gyakoriságot érnek el, de néhol a 60, sőt 90 %-ot is meghaladják, 3. természet, viselet és nagyság szempontjából is annyira eltérnek az egyszerű kristályoktól, hogy közös típust nem lehet megállapítani.

Az V. táblázat paragenezisenként mutatja be az egyszerű és iker kristályok formáinak elterjedtségi és nagysági számait. Az ezeknek megfelelő típusokat a 4. ábra mutatja be. Ennek megszerkesztésénél figyelembe vettük a kristályalakok közepes elterjedtségén és nagysági számán kívül a karcsúsági hányadost és az ikrek viszony-

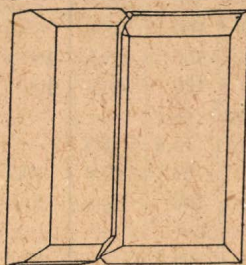
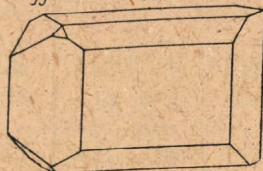
lagos súlyát; az egyszerű kristályok egyenlő nagyságúnak vannak rajzolva, az ikrek pedig ezekhez viszonyítottan méretezve. A figyelembe vett közepes karcsúság és viszonylagos súly a következő:

	egyszerűek	i k r e k	
	π	π	$\frac{m''}{m'}$
finomítványok	0.60	1.08	2.00
répatermékek	0.72	2.16	2.54
nádtermékek	0.95	0.87	1.70

FÍNOMÍTVÁNY :

ikr
 $\pi = 1.08$
 $\frac{m''}{m'} = 2.00$

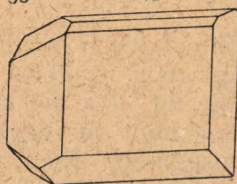
egyszerű $\pi = 0.60$



RÉPÁBÓL :

ikr
 $\pi = 2.16$
 $\frac{m''}{m'} = 2.54$

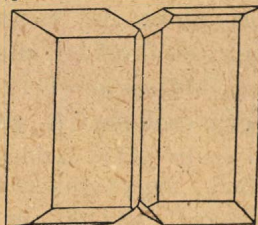
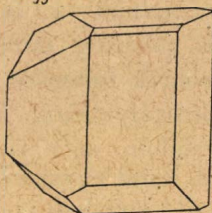
egyszerű $\pi = 0.72$



NÁDBÓL :

ikr
 $\pi = 0.87$
 $\frac{m''}{m'} = 1.70$

egyszerű $\pi = 0.95$



Az V. táblázat adatait és a rajzot összevetve, a három paragenézisben az egyszerű és iker kristályokról a következőket állapíthatjuk meg.

V. táblázat.

A kristályalakok paragenézisenkénti elterjedési és nagysági számai az egyszerű és iker-kristályokon.

	Finomítványok				Répa-termékek				Nád-termékek			
	egyszerűek		ikrek		egyszerűek		ikrek		egyszerűek		ikrek	
	M	G'	M	G'	M	G'	M	G'	M	G'	M	G'
a (100)	100	98.8	100	100	97.2	97.8	100	98.5	90.8	94.6	92.8	93.0
c (001)	100	80.0	100	38.6	85.6	49.3	87.7	50.0	96.4	72.7	88.2	56.0
p (110)	100	72.8	100	23.5	100	87.3	100	25.4	90.8	74.3	88.2	33.2
p' (110)	100	74.9	100	66.0	100	90.5	100	63.9	100	84.8	100	73.0
f (210)	4.3	0.04	—	—	—	—	—	—	9.2	1.4	11.6	0.8
f' (210)	13.0	2.6	15.4	1.5	—	—	—	—	—	—	—	—
d (101)	79.8	34.4	92.4	49.6	43.7	14.6	73.4	30.5	45.4	10.4	53.6	14.7
r (101)	91.6	51.9	100	60.8	88.2	67.8	90.6	51.7	81.7	48.8	88.2	55.1
i (201)	—	—	—	—	—	—	5.8	0.24	—	—	—	—
q (011)	85.4	30.3	24.4	7.4	82.9	27.7	43.6	12.5	78.6	54.8	79.2	29.1
q' (011)	28.8	5.6	12.2	0.14	—	—	2.8	0.05	—	—	—	—
o (111)	43.4	10.6	47.4	9.8	23.8	2.1	59.8	9.9	23.8	1.4	28.7	2.6
o' (111)	8.7	0.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
w (111)	17.4	4.4	24.4	0.3	13.0	0.05	11.5	0.09	9.2	0.09	—	—
w' (111)	13.0	0.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Finomítványoknál az $acpp'$ elterjedtségi száma egyszerűeknél és ikreknél egyaránt 100, a nagysági szám azonban különbözőképpen viselkedik. Az a (100) formáé alig tér el a két társulási típusnál, c (001) az ikreknél kereken félakkora, mint az egyszerűeknél, amit az ikreknek a szerint táblás volta magyaráz. Ez a táblás kifejlődés okozza ikreknél a p ($1\bar{1}0$) és p' (110) nagysági számának kisebbedését, bár a p lapjait az ikerösszenövés folytán a másik egyén is részben eltakarja. Igen erősen ritkul és kisebbedik ikreknél a q ($0\bar{1}1$), ugyancsak az összenövés miatt akadályozva kifejlődésében. Gyakoriságban és nagyságban is megnagyobbodnak a ferde véglapok r ($10\bar{1}$) és d (101); ez ikreknél általános jelenség mindhárom paragenézisben. Az o (111) és w ($1\bar{1}\bar{1}$) szfenoidok fellépése ikreknél gyakori, de nagyságuk csökken. A ritka kristályalakok, ú. m. f (210), f' (210), o' (111) és w' ($11\bar{1}$) ikreken általában még ritkábban vagy teljesen hiányoznak, nagyságuk is kisebb, mint egyszerű kristályokon.

Répatermékeknek a (100) és c (001) elterjedtsége és nagysága mindkét társulási típusnál közel egyenlő; a p ($1\bar{1}0$) és p' (110) elterjedtségi száma ugyan mindkét társulási típusnál 100, nagysági számuk azonban egyenlőtlenül változik, amennyiben ikreknél sokkal kisebb, különösen p -nél, mert itt érvényesül az összenövés hatása

az I. típus esetében; II. típusnál mindkét félprizma szenved eltakarást, a III. típusnál pedig a p' (110). A ferde véglapok elterjedtsége ikreknél emelkedik: d (101)-nél majdnem kétszeresére, r (10 $\bar{1}$) kisebb mértékben. A nagysági szám d -nél az elterjedtséggel arányosan növekedik, r -nél azonban csökken. Ennek oka nyilván az, hogy az r forma az egyszerű kristályokon jobban fejlődött ki, mint a vékonytáblás ikreken, habár ezeken is uralkodik a c fölött. A q (0 $\bar{1}1$) az I. típusnál eltakarást szenved, és minthogy répánál is leggyakoribbak az I. típusú ikrek, elterjedése és nagysága is egyaránt közel fele annak, amit az egyszerű kristályoknál elér. Ezzel szemben meg-nagyobbodik o (1 $\bar{1}1$) szerepe; ikreknél nagyobb értékszámokat ér el, mint egyszerűéknél. A w (1 $\bar{1}1$) egyformán alárendelt szerepet játszik egyszerű, valamint iker kristályoknál.

Nádtermékeknek az a (100) szerepe a két társulási típusnál közel egyenlő; c (001) az ikreknek a szerinti táblás kifejlődése miatt mindkét értékszámában csökken, de helyét részben a d (101) veszi át, amely r (10 $\bar{1}$)-rel együtt valamivel nagyobb kifejlődést és elterjedtséget ér el ikreknél. A q (0 $\bar{1}1$) elterjedtsége mindkét társulási típusnál közel egyenlő, nagysági száma az összes paragenezisek között a legmagasabb értékeket mutatja. Nádtermékek kristályain a q oly nagyságot ér el, mint más eredetű cukortermékeknek sehol és ikreknél sem kisebbedik oly mértékben, mint a másik két paragenezisben. Ezzel függ össze az a jelenség, hogy q -t az ikerösszenövésnél nem takarja el az összenőtt egyén, hanem mély beugrások jönnek létre. A beugrások folytán némileg nagyobbodik az o (1 $\bar{1}1$) elterjedtsége és nagysága is ikreknél.

Egyébként a három paragenezis típusára vonatkoznak azok a megjegyzések is, amelyeket a paragenezisek általános tárgyalásánál mondtunk.

Az ikerképződés gyakorisága és az ikertípusok fontossága a három paragenezisben a következő:

		finomít- ványok	répa- termékek	nád- termékek	együtt
ikrek gyakorisága	H	50	92	61	75.7
I. típus fontossága	W_I	100	83	94	88
II. „ „	W_{II}	—	21	15	14
III. „ „	W_{III}	—	10	7	7
rejtett t. „	W_r	—	6	5	5

Az I. típus mindhárom paragenezisben uralkodik, fontosságban messze utána következik a II., majd a III. és a rejtett típus. Ezek a ritkább ikertípusok a répatermékekben érik le legnagyobb fontosságukat, nádlevelekben ritkábban jönnek létre, finomítványokban eddig egyszer sem fordultak elő.

Irodalom.

- ¹ *Asbury és Marwick*, Nature **127** (1931) 11—13.
- ² *Baumhauer*, Pogg. Ann. **140** (1870) 265, **151** (1874) 510.
- ³ *Becker és Rose*, Z. f. Physik **14** (1923) 369—373.

- ⁴ *Chudoba*, Z. f. Krist. **65** (1927) 722—728.
⁵ *Galopin*, lásd *Pictet*, Helv. chim. ac. **11** (1928) 441—442.
⁶ *Goldschmidt*, Beitr. z. Krist. 1923, Bd. II.
⁷ *Groth*, Chemische Kristallographie (1910) Bd. III. 448.
⁸ *Hankel*, Pogg. Ann. **49** (1840) 495—499.
⁹ *Holzgang*, Schweiz. Min.-petr. Mitt. **10** (1930) 374—376.
¹⁰ *Niggli*, Z. f. Krist. **58** (1923) 490—521.
¹¹ *Parker*, Fortschr. d. Min. etc. **14** (1930) 75—142.
¹² *Phelps*, Int. Soc. Sugar Cane Technol. IV-th Congr. San Juan 1932, Bull. No 104.
¹³ *Rammelsberg*, Handb. d. krist. Chemie (1855) 397.
¹⁴ *Schaaß*, Z. Ver. D. Zuckerind. **33** (1883) 699—701.
¹⁵ *Schmutzer*, Proc. Akad. Amsterdam **40** (1937) Nr. 9.
¹⁶ *Tertsch*, Trachten der Kristalle.
¹⁷ *Tokody*, Z. f. Krist. **64** (1926) 160—163.
¹⁸ *Vavrinecz*, Magy. chem. f. **31** (1925) 29—37, 96.
¹⁹ ua., Magy. chem. f. **37** (1931) 145—157.
²⁰ ua., Magy. chem. f. **37** (1931) 203—212.
²¹ ua., Magy. chem. f. **39** (1933) 40—49.
²² ua., Magy. chem. f. **42** (1936) 124—138.
²³ ua., Die Deutsche Zuckerind. **62** (1937) 1153, **63** (1938) 87 és 107.
²⁴ ua., Magy. chem. f. **43** (1937) 176—187.
²⁵ ua., Magy. chem. f. **46** (1940) 83—97.
²⁶ ua., VI-e Congr. Int. Techn. Chim. Ind. Agr. Budapest 1939, II, 604—611.
²⁷ *Wolff*, J. pr. Chem. I, **28** (1843) 129—137.
²⁸ *Wulff*, Z. Ver. D. Zuckerind. **37** (1887) 917—947.
²⁹ ua., Z. Ver. D. Zuckerind. **38** (1888) 1076.
³⁰ ua., Z. f. Krist. **14** (1888) 561.
³¹ *Zedlitz*, Z. f. Krist. **71** (1929) 1.
³² *Nowacki*, Z. f. Krist. **102** (1940) 144.

Munkatársainkhoz !

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratot **kat** olvashatóan írják, vagy gépettessék le a félív egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefele nyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszővegezés nélkül.**

Minden kézirathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen-nyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönbén minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi nyilv. r. tanárhoz küldendők (Budapest, XI. Szent Gellért tér 4.).

A Chemiai Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünet kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környéki Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendszer tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

szerint félóránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.

Felelős szerkesztő és a kiadásért felelős : DR. PLANK JENŐ.
BUZÁROVITS GUSZTÁV KÖNYVNYOMDÁJA ESZTERGOM.
Felelős nyomdatulajdonos : PHILIPP JÓZSEF.

1204

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIAI SZAKOSZTÁLYA

DOBY GÉZA
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BINDER-KOTRBA GÉZA CSÜRÖS ZOLTÁN MAUTHNER NÁNDOR
SZÉKI TIBOR VARGA JÓZSEF ZEMPLÉN GÉZA
BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1942. SZEPTEMBER—DECEMBER

XLVIII. ÉVFOLYAM, 9—12. FÜZET

BUDAPEST
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1942

TARTALOM.

	Oldal
<i>Lepsius Rikárd:</i> Makromolekulás szerkezet kutatásának jelentősége a műanyagok szintézisében	131
— Die Bedeutung der makromolekularen Strukturforschung für die chemische Synthese neuer Werkstoffe	149
<i>Papp Szilárd:</i> A víz szabad szénsavtartalmának pontos meghatározása új javítóértékek felhasználása által	150
— Genaue Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser durch Anwendung neuer Korrektionswerte	164
<i>Fodor Gábor:</i> Szintétikus ösztrogén anyagok	165
— Über synthetische Östrogone	174
<i>Hertelendi László:</i> Önötvözetek sósavas feltárása és az ön jodometriás meghatározása	175
— Aufschluss von Zinnlegierungen mit Salzsäure und die jodometrische Bestimmung des Zinns	179
Könyvismertetés	180
Jelentés a szakosztály üléseiről	182

A makromolekulás szerkezet kutatásának jelentősége a műanyagok szintézisében.*

Dr. phil. és dr. chem. h. c. *Lepsius Rikárd*-tól.

A Kir. Magyar Természettudományi Társulat azzal a meghívással tisztelt meg, hogy kémiai szakosztályában előadást tartsak a műanyagokról. Amidőn ezt a meghívást hálásan köszönöm, nem mulasztatom el, hogy ezt az alkalmat felhasználjam legőszintebben átérzett szerencsekívánataim tolmácsolására ahhoz a fennkölt ünnepséghez, amelyen e nagyhírű Társaság fennállásának 100 éves fordulóját ünnepelte és amelyre való meghívásra abban az időben nem volt módomban megjeleni.

A meghívást erre az előadásra annál nagyobb örömmel köszönöm meg, mert így alkalmam van nagy mesteremnek, *Fischer Emil*-nek több magyar tanítványával találkozni, akik e szakosztály tagjai.

Fischer Emil volt az a nagyhírű kutató, aki a szerves kémiai szintézist a tudomány klasszikus módszereivel mintegy 30 évvel ezelőtti időig akkora tökélyre fejlesztette, amelyet eddig sem sikerült túlszárnyalni. És mégis, ezekkel a módszerekkel a mai korszerű műanyagok molekuláit nem lehetne felépíteni. Ennek bizonyítására felemlítem *Fischer* szintéziseinek azt a hármast, amellyel ő a cukrok, fehérjék és csersavak szerkezetét — monomer vegyületekből polimerekké — megmagyarázta. Eppen az utóbbi tárgykörbe tartozik *Fischer* vezetése alatt készült doktori értekezésem munkája** is, amelyből a háromféle vegyületesoportot jellemző kapcsolások képleteit (1. ábra) idézem. *Fischer*-nek az ő fokozatos szintézises módszereivel egyszerű építőkövekből oly magasabbrendű vegyületeket sikerült felépítenie, amelyekben ugyanolyan kapcsolások vannak, mint a természetes anyagokban; az így létesíthető legnagyobb molekula a hepta-(tribenzoyl-galloyl)-p-jodphenyl-maltosazon. (2. ábra.) Ma azonban már tudjuk, hogy a természetes anyagok molekulásúlyai a tíz hatványkitevőjének többszöröse arányában nagyobbak és ennél fogva az alacsonyabbrendű vegyületekhez képest velejébevágó különbséget mutatnak. Ezeknek az óriási molekuláknak a közelebbi jellemzését lehetővé teszi a belső térbeli elrendeződés, nevezetesen, hogy a gyémánt-, vagy a paraffinszerű elrendeződést mutatják-e.

* A Kir. Magyar Természettudományi Társulat kémiai szakosztályában 1942. január hó 21-én tartott előadás.

** Synthese von Polydepsiden, Berlin, 1911.

I. Táblázat.

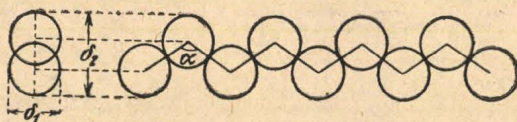
Kis- és makromolekulájú vegyületek közti különbség.

	Kismolekulájú	Makromolekulás
Molekulasúly	< 10000	> 10000
Atomok száma a molekulában	< 1000	> 100
Az anyag felépül	egységes molekulákból	polimér egységes mol.-ból
Kristályszerkezet	molekularács	makromolekularács
Oldat	molekulás oldat mono-diszperz	makromolekulás oldat = kolloidoldat, polidiszperz
Előállítás	szintézissel	polimerizéssel (láncreakció) polikondenzálás

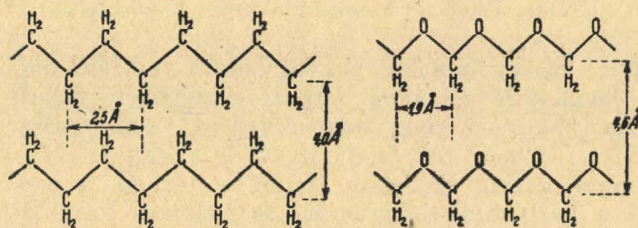
II. Táblázat.

Az összekapcsolt atomok száma	Gyémánt illeszkedésben egy kocka		Paraffin illeszkedésben a lánc		A lánc hossz és élhossz aránya
	élhossza Å	felülete Å ²	hossza Å	felülete Å ²	
8	3·6	76	10·2	214	2·8
80	7·7	354	102	1800	13·2
800	16·5	1·6 · 10 ³	1020	17·7 · 10 ³	62
8000	35·6	7·6 · 10 ³	10200	17·7 · 10 ⁴	285
80000	76·7	35· · 10 ³	102000	17·7 · 10 ⁵	1925

És végül a jellemzést kiegészíti az atomoknak egymástól való távolsága, Ångström-egységben mérve.* (3. és 4. ábra.)



3. ábra. Szénatomok zezzugos lánc.



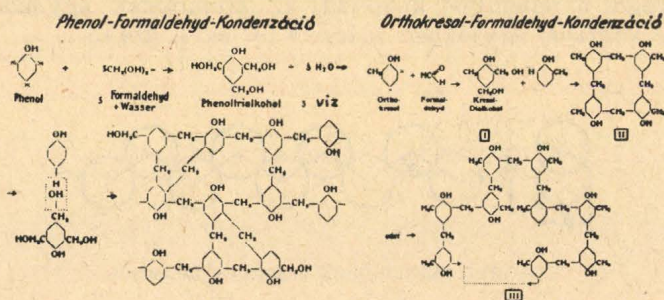
4. ábra. (Balról.) Paraffinláncok elrendezése kristályokban.
(Jobbról.) Polioximetilénláncok elrendezése kristályokban.

* Standinger H.-nak (Freiburg), a Német Vegyészek Egyesületében (Verein Deutscher Chemiker München) tartott előadásában.

A fokozatos szintézis klasszikus módszereivel ezeket a makromolekulákat két okból nem lehetne felépíteni. Először is a közbeeső, átmeneti építőkövek nem oldódnak a szükséges oldószerekben, másodszer pedig a szükségelt hőmérsékleten már elbomlanának, sőt az oxidálás is tönkretenné őket. Ezért új szintézises módszereket kellett találni, amire még rátértek.

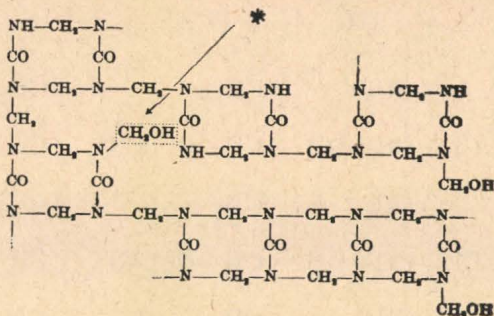
A műanyagokat két nagy kémiai csoportra oszthatjuk, nevezetesen azokra, amelyeket természetes nyersanyagokból lehet készíteni kémiai átalakulással, rendszerint cellulózból, — ezek többnyire hidrátok, éterek és észterek; azután olyanokra, amelyeket teljesen mesterségesen szintetizálnak; ezek tovább polikondenzálási és polimerizálási termékekre oszlanak. Kondenzáláskor melléktermékek is létesülnek, pl. víz, sósav, stb. A nyersanyagok szereplő összetevőit természetesen meghatározott arányban kell lemérni. A polimerizéskor azonban melléktermékek nem létesülnek. Ennélfogva a nyersanyagok összetevőinek arányával itt nem kell törődni, amiből a polimer termékek óriási változatossága következik; ezek ismét két nagy csoportot képviselnek, a vinyl- és a butadién leszármazók.

A cellulóz leszármazói közül legismertebb az acetilcellulóz. A polikondenzálási termékek között a fenol és krezol formaldehidos kondenzálási termékei ismeretesek leginkább. Mind a kétféle termék fenolból és krezolból létesül formaldehiddel, miközben közbeeső termékek gyanánt alkoholok keletkeznek. Pontosan nincs fogalmunk arról, hogy a monomér vegyületek hogyan szövődnek össze polimerekké. A feltételezett kapcsolódás (5. ábra) tehát csak hozzávető-



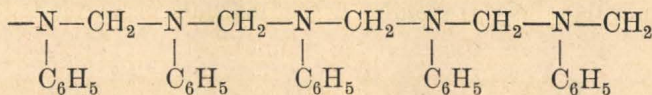
5. ábra. Fenol- és krezol-formaldehyd kondenzálás.

leges. Ezek a kisebb molekulájú vegyületek kétfelé kapcsolódnak; különleges keményítő anyagok azután véglegesen szilárd állapotba alakítják, amelyben sem meg nem olvadnak, sem pedig nem oldhatók. Fel kell tételeznünk, hogy ilyenkor a kapcsolódások nemcsak kétfelé, hanem három irányban, tehát a térben is végbemennek. Mindez szól a karbamid, tiokarbamid és melamin formaldehidos kondenzátumaira is. A kapcsolódási lehetőségek nagy számánál fogva nem mindegyik OH-gyök vehet részt a kondenzálásban, tehát akad köztük még szabad is, ezek az úgynevezett laza helyek, pl. a karbamid leszármazóiban. (6. ábra.) Ezek a laza helyek annyiban kedvezőtlenek, mert az anyagok ezért némileg nedvszívók, másrészt azonban



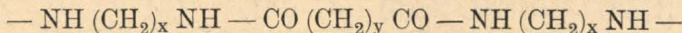
6. ábra. Karbamidgyanták (* lazahely).

kedvezők is, nevezetesen a lakkok nyersanyagaiként, mert e helyeknél fogva válhatnak oldhatóvá. Ha a monomér vegyületek létesülésekor nem lehet szó többféle kapcsolódási lehetőségről, akkor csak láncszerű képződmények származhatnak és nem 3-dimenziójú, a térben elrendezésűek, amiért pl. az anilinból készült gyantaszerű anyagokat nem lehet szilárdá alakítani. (7. ábra.)

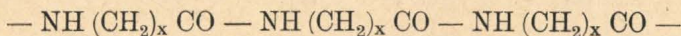


7. ábra. Anilingyanták.

A legújabb polikondenzálási termékek, a poliamidok (8. ábra)



Poliamidok diaminekből és dikarbonsavakból.



Poliamidok ω -aminokarbonsavakból.

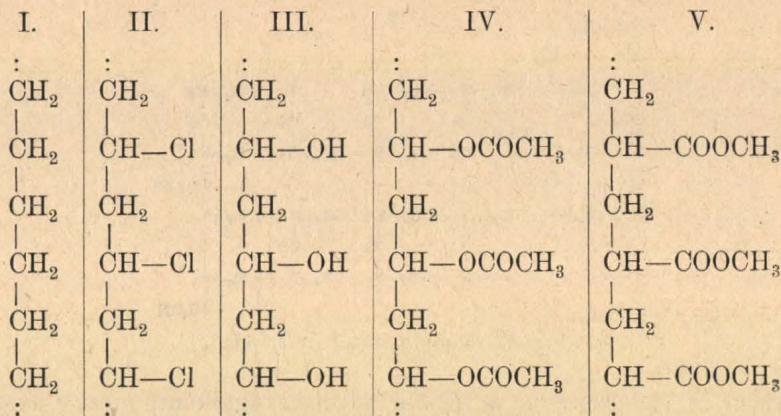
8. ábra. Poliamidok.

szintén láncszerűek. Kétféleképpen lehet őket előállítani, vagy diaminokból és dikarbonsavakból, vagy α -amino- Ω -karbonsavakból; itt x és y 4–7 lehet. Ezek a legújabb polikondenzálási termékek más, későbbben említendő polimerizációs termékeken kívül, fölötté tag fejlődésnek nyitnak utat a műanyagok kémiájában.

A polimerizációs termékek közül a vinyl-leszármazók a régebbiek. Elméletileg a paraffinokból származtathatók le. (9. ábra I.)*

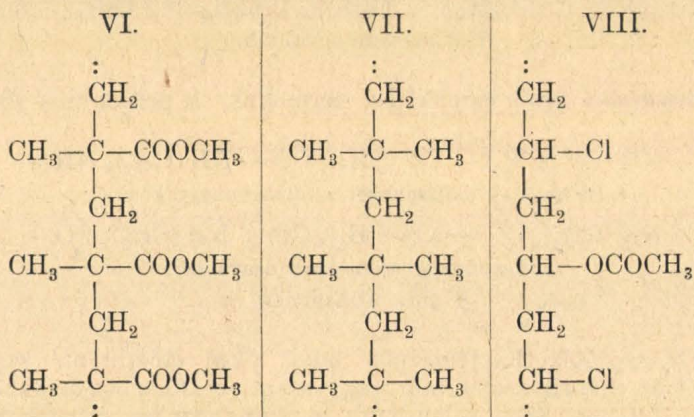
Ha minden második szénatomon egy-egy hidrogénatomot klórral helyettesítünk, akkor polivinyl-kloridok keletkeznek (9. ábra II.), ezek klóratomjait pedig hidroxillal kicserélve, polivinylalkoholokhoz jutunk (9. ábra III.). Ha pedig a sósavas eszter (II.) helyett ecet-

* Ezeket időközben — Fischer Emil kutatásai alapján a ruhrmelléki mülheimi „Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung”-ban — sikerült teljes szintézissel is felépíteni.



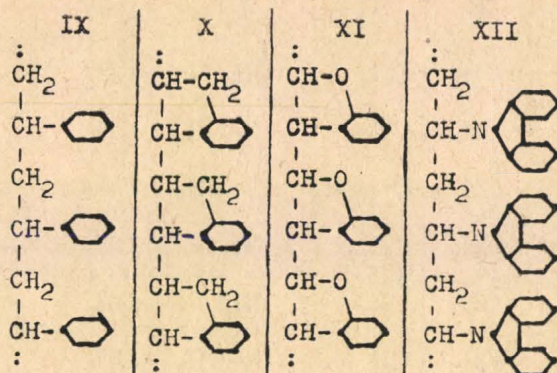
9. ábra. Vinylpolimerek.

savasat létesítünk, polivinyl-acetátot kapunk (9. ábra IV.). Ebből az eszteres szén- és oxigénatom átcsoportosítása által a poliakrylsav metilesztere keletkezik (9. ábra V.). Ha most ennek egyik hidrogénatomját metilrel helyettesítjük, a polimetilakrylsavat (10. ábra VI.) kapjuk.



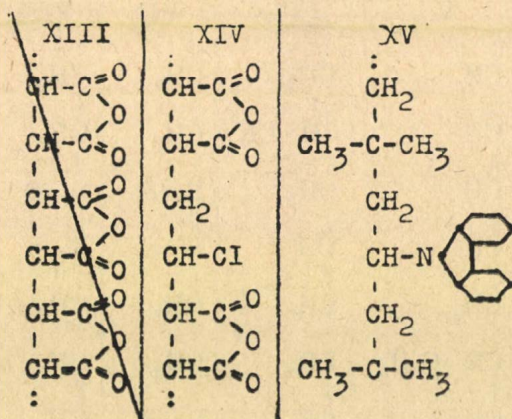
10. ábra. Vinyl- és keverékpolimerek.

Ebből a karboxil széndioxidjának kiküszöbölése által létesül a poli-izobutilén (10. ábra VII.), amelynek szerkezete jelentős a később sorra kerülő, ugyancsak szintézises rugalmas kaucsukfélékkel és röntgendiagrammjaikkal való összehasonlításra. Még vegyes polimereket is elő lehet állítani, pl. vinylkloridból (9. ábra II.). Ilyen vegyes leszármazó pl. a 10. ábra VIII. képlete szerint alkotott termék. Aromás magvu vegyes termékeket is ismerünk; azonban az aromás gyűrű ilyenkor rendszerint az oldalláncban helyezkedik el. Ha pl. a paraffin egy hidrogénatomját fenillel helyettesítjük, a polivinylbenzol (polistyrol, 11. ábra IX.) keletkezik.



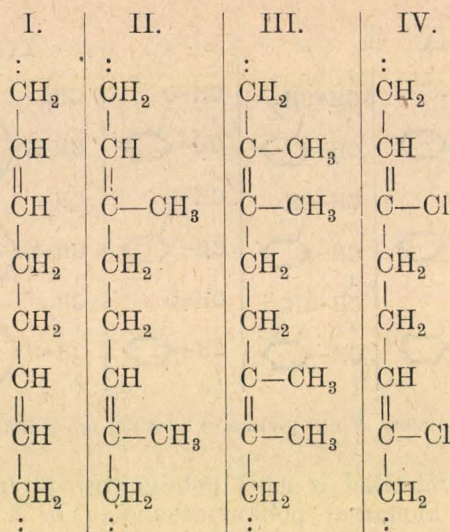
11. ábra. Vinyl-polimerek aromás magokkal.

Gyűrűs vegyületeket is lehet polimerezni, pl. indént poliindénné (11. ábra X.) és kumaront polikumaronná (u. e. XI.). Az utóbbihoz hasonlóan a maleinsav polimerizésének is kellene sikerülnie, ezt azonban szterikus akadály gátolja, mert akkor két O-atom túl közel kerülne egymáshoz (12. ábra XIII. ezért áthúzva). Ha ellenben vegyes polimert készítünk maleinsavból és pl. vinylkloridból (9. ábra II.), akkor ez a termék akadálytalanul létesül, amit képlete (12. ábra XIV.) tesz érthetővé. A már említett vinylkarbazolból (11. ábra XII.) izobutilénnel (10. ábra VII.) is lehet vegyes polimert készíteni, amelynek szerkezetét a 12. ábra XV. fejezi ki.



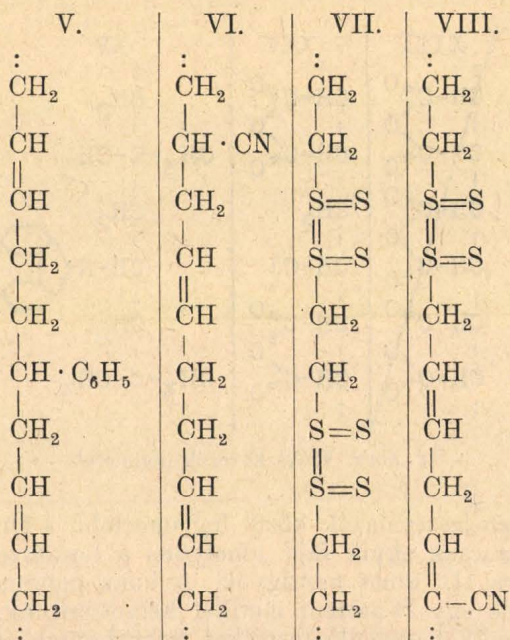
12. ábra. Vinyl keverék-polimerek.

A *butadién*-leszármazók közül legismertebb a *buna* (13. ábra I.), a szintézises kaucsuk egyik faja, amelyben a természetes kaucsukhoz képest (13. ábra II.) nincs metilgyökök. A buna polibutadién és ennél fogva, ha benne egy H-atomot metillem helyettesítünk, belőle a természetes kaucsukkal egyenlő terméket készíthetünk. Ha visszaemlékezünk az izobutilénnel (10. ábra VII.) részarányos szerkezetére, kitűnik,



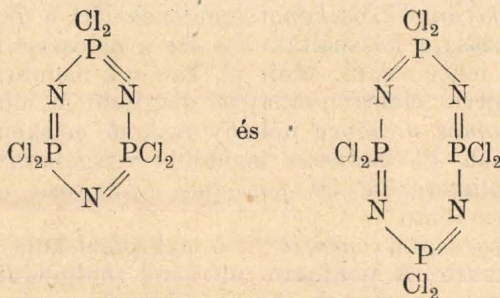
13. ábra. Polibutadiének.

hogy a természetes kaucsuké nem részarányos. Az első világháború idején a szintézises kaucsukban még egy metilgyökkel több volt (13. ábra III.) és ezért metilkaucsuknak nevezték. Az oroszok ellenben klórtartalmú mesterséges kaucsukot készítenek, ez a kloroprén (13. ábra IV.). Butadiént vegyesen is lehet polimerezni, pl. styrollal (11. ábra IX.), a termék az S-buna (14. ábra V.). Hasonlóan butadiént



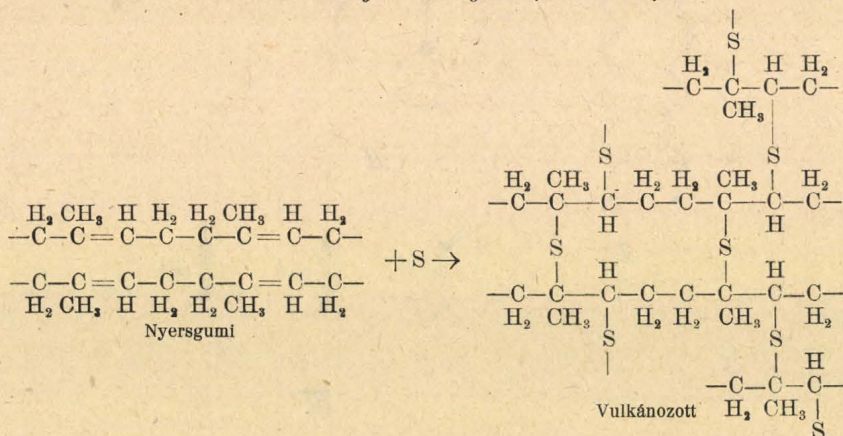
14. ábra. Múkaucsukfajták.

az akrylsav (9. ábra V.) nitriljével is össze lehet kapcsolni, ami által az N-buna (14. ábra VI.), vagy újabban elnevezve perbunán létesül. Mindezek a termékek körülbelül olyan ruganyosak, mint a természetes kaucsuk. Az alkylpoliszulfidok (14. ábra VII.) is ruganyosak, noha más alkatuak. Ezeket is lehet vegyesen polimerezni, pl. az akrylsav nitriljével és akkor a 14. ábra VIII. szerint való termékek keletkeznek. Egyébként a kén bizonyos módosulata szintén ruganyos, de ezt a gyakorlatban még nem sikerült felhasználni. Érdekes, hogy még széntől és kéntől mentes anyagok is lehetnek ruganyosak, pl. a foszfornitrilklorid (15. ábra). Ebből következik, hogy a rugalmasság



15. ábra. Polifoszfornitrilklorid.

oka nem éppen kettős kötés, amely szénatomok között van. Ezt különben az is bizonyítja, hogy a poliizobutilén (10. ábra VII.) is ruganyos, holott kettős kötés nincs benne. Igaz, hogy éppen ezért nem is lehet vulkánózni, amiből következik, hogy kén alkotta hidak a vulkánozási átalakulás velejét alkotják. (16. ábra.)



16. ábra. Kaucsuk vulkánózása.

Magától értetődik, hogy az ilyen, teljes szintézissel kapott *műanyagok tulajdonságainak* zöme a komponensek kémiai szerkezetétől függ. Ennélfogva e makromolekulák szerkezetének kutatása nagyon fontos a műanyagok kémiájára nézve és épp ezért nemcsak kémiai, hanem fizikai módszereket is felhasznál. Ezeket a következőképpen csoportosíthatjuk:

I. Mechanikai módszerek.

1. Minthogy a *viszkózitás* arányos a molekulanagysággal, ennél fogva a *viszkózitás meghatározása* által megállapíthatjuk a polimerizációs fokát, vagyis a monomerek számát, amelyek a makromolekulát alkotják.

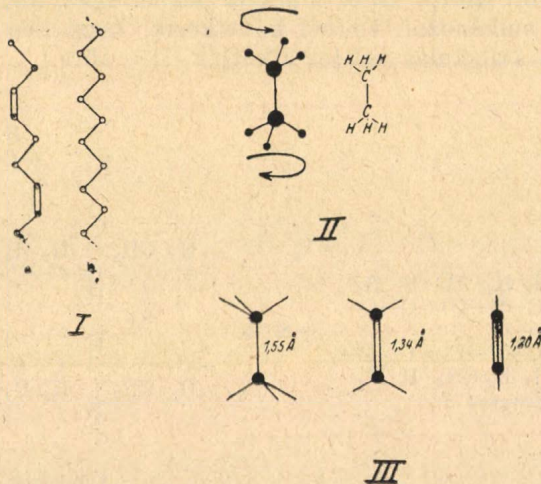
2. Az *ultracentrifuga* a különböző molekulasúlyú makromolekulákat szétválasztja, ha a különbség elég nagy.

II. Elektromos módszerek.

1. Az *elektrónmikroszkóp*ot mindenekelőtt a fémek szerkezetének meghatározására használták. De ezt a módszert műanyagok vizsgálataiba is be lehet vonni, amit pl. kaucsuk-membránok (800—1000 $\%$ -nyira kinyújtva) elektrón-elhajlási diagrammái mutatnak.

2. *Elektromos mezőben* néhány reakció másként megy végbe, mint azon kívül. Pl. *Scherrer* legutóbbi vizsgálata* arra mutatnak, hogy styrol polimerizése 50 periódusú váltakozó áram elektromos terében befolyásolható.

3. A *röntgenspektrografia*** a makromolekula kutatását lényegesen előbbre vitte. A pontosan mérhető röntgeninterferenciák felvilágosítást adnak az atomok elrendeződéséről, aminek lehetőségéről a 17. ábra nyújt képet. Polibutadiénláncok az *a* mintának felelnek meg, a láncokban kettőskötések is vannak. A vinylszármazékok a *b* mintának felelnek meg, ezekben nincsenek kettőskötések és szén-



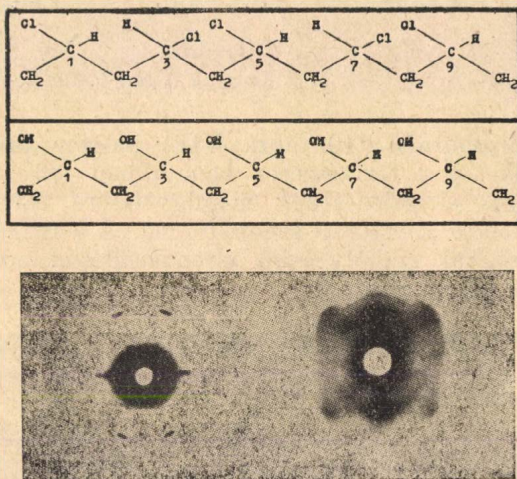
17. ábra. Szénatomok kapcsolódása. I. Szénhidrogénlánc közbenső kettőskötésekkel (a) és anélkül (b). II. Az etán két elforgatható metilsoportjával. III. Az egyszerű-, kettős- és hármaskötés. Az ábra a szénatomokhoz kapcsolt atomok térbeli elrendezését is mutatja.

* E helyen is köszönetet mondok *Scherrer* zürichi professzor úrnak szíveségéért.

** A röntgenfelvételeket *Rudolf Brill* darmstadti professzor engedte át, amiért e helyen is köszönetet mondok.

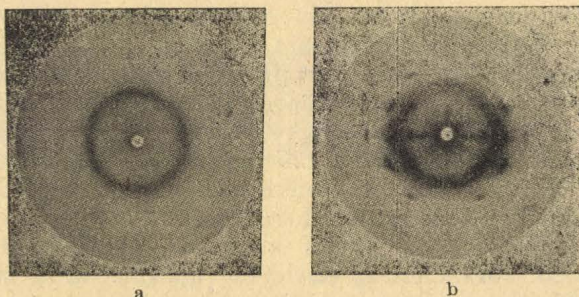
atomjaik emiatt elforgathatók, ami a butadienszármazékoknál nem lehetséges. Kettőskötésű szénatomok közelebb vannak egymáshoz, mint az egyszerű kötésűek, de távolabb vannak, mint a hármas-kötéssel összekapcsoltak.

a) A polivinylklorid és polivinylalkohol trans-, ill. ciskonfigurációjukkal térnek el egymástól, ami röntgenképükből (18. ábra) is látszik.



18. ábra. Polivinylklorid és polivinylalkohol röntgendiagrammjai.

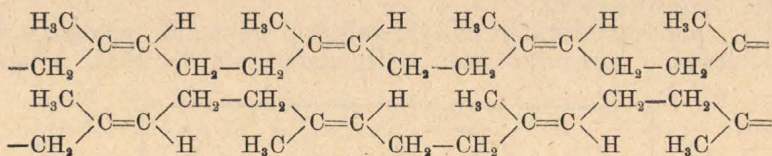
b) Röntgenképeket csak kristályos anyagok adnak, kristályosodni viszont csak szabályszerűen rendezett atomu molekulák képesek. A nem nyújtott kaucsuk röntgenképet nem ad, de a nyújtott kaucsuk ad. (19. ábra.) A nyújtás tehát nyilvánvalóan kristályosodás. Újabb vizsgálatok* egyrészt azt bizonyítják, hogy nemcsak nyújtás, hanem nyomás is kristályosodásra készítheti a kaucsukot, másrészt azonos nyújtáskor különböző hőmérsékleten más-más röntgenkép keletkezik.



19. ábra. Kaucsuk röntgendiagrammja. a) nyújtatlan, b) nyújtott állapotban.

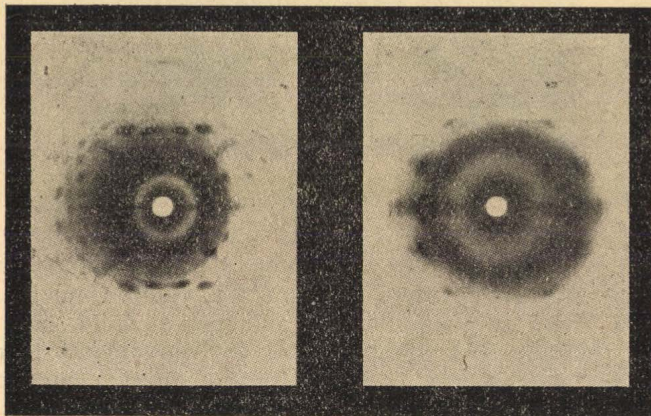
* Briessen professzornak, a dahllemi fizikai-kémiai és elektrokémiai intézetben végzett kísérletei.

c) A két nagyon hasonló természetes anyag, a guttapercsa és a kaucsuk a röntgenvizsgálatok tanúsága szerint csak cis- és transz-konfigurációjukkal térnek el egymástól. (20. ábra.)



20. ábra. A guttapercsa (cis-) és a kaucsuk (trans-) atomkonfigurációja.

d) A poliizobutilen (10. ábra VII.) nagyon szabályos atom-elrendeződésének és a természetes kaucsukban (13. ábra II.) való kevésbé szabályos elrendeződésének megfigyelésére már felhívtam a figyelmet. Mindkettő metilezett szénhidrogén. A lényegesen gyengébb interferenciák sokkal szabályosabb elrendeződéssel eredményezik a tömörebb képet. (21. ábra.)

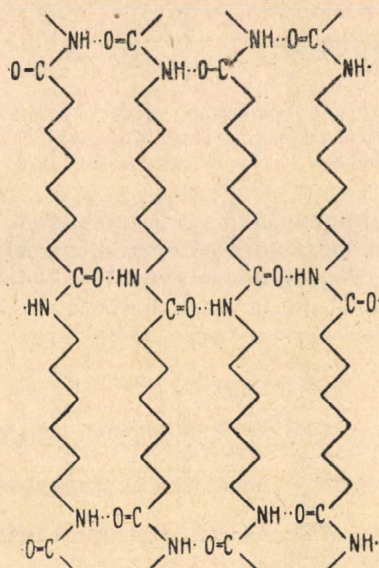


21. ábra. Poliizobutilén és természetes kaucsuk röntgendiagrammjai.

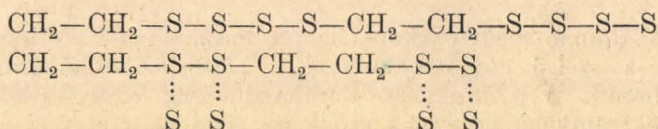
e) A röntgenelemzés az új műanyagokkal, a poliamidokkal (8. ábra) kapcsolatban eldöntötte azt a régen vitatott kérdést, hogy milyen az atomelrendeződés a keratin-molekulában. A szilárdságnak nagymérvű növekedése nyújtás közben az NH és CO csoportok közötti molekulán belüli mellékvegyérték-kötésen alapul. (22. ábra.)*

f) A kémiai felépítésükben teljesen eltérő, de rugalmas tulajdonságaikkal a szintetikus kaucsukhoz hasonló poliszulfidoknál (14. ábra VII.) pl. polietiléntetraszulfidoknál a röntgeninterferencia mérése két-két szénatom között fekvő két kénatom jelenlétét bizonyítja és nem négyét. (23. ábra.) Ez az eredmény igazolja azt a megfigyelést, hogy megfelelő kémszerekkel két kénatom kioldható a molekula szétrombolása nélkül.

* Rudolf Brill előadása a V. D. Ch. előtt 1941. májusban.



22. ábra. Poliamidok.



23. ábra. Polietiléntetraszulfid lehetséges konfigurációi.

III. Mágneses módszerek.

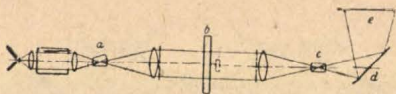
A polioximetilénnek mágneses térben való viselkedésének megfigyelése arra mutat, hogy a Kerr- és Majorana-effektusok is alkalmazhatók lesznek a makromolekulák szerkezetének vizsgálatára.

IV. Optikai módszerek.

1. Ultramikroszkóp. Szintétikus makromolekulák ultramikroszkóppal még nem láthatók. A láncok hossza kielégítő volna, de keresztmetszetük túlságosan kicsi, vagyis az ultramikroszkóp még nem eléggé érzékeny. Azok a képek, melyeket látszólag természetes makromolekulákról készítettek, valószínűleg szennyezésektől származnak és nyilván tévedés eredményei.

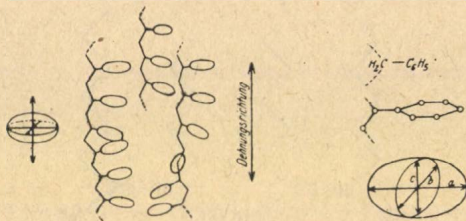
2. A polimerezést nemcsak elektromos és mágneses mezők befolyásolják, hanem optikai hullámok is, és pedig nemcsak a látható, hanem ultraibolya sugarak is lényeges hatással vannak a polimerezés lefolyására. Különösen annak sebességét változtathatják meg erősen.

3. A kettőtörés-mérések (24. ábra) sikeresen töltik be azt az ürt, ahol röntgenképek nem kaphatók, mert utóbbi csak kristály-



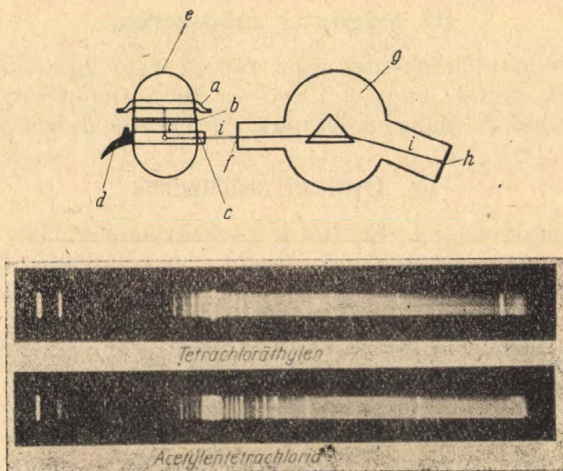
24. ábra. Kísérleti elrendezés. a: polarizátor (első Nicol-prizma), b: vizsgált anyag, c: analízátor (második Nicol-prizma, az elsőhöz képest 90° -al elfordítva), d: tükör-reflektor, e: homályosüveg (leképzés).

rácscsal bíró molekuláknál érhető el. A polistyrol nem kristályosodik, szerkezetéről áramlási kettőstörése révén mégis kapunk felvilágosítást, mert a polistyrol-oldatban a benzolgyűrűk a fonálmolekula nyújtása-kor az áramlási irányra merőlegesen helyezkednek el. (25. ábra.)



25. ábra. (Balról.) Az indexellipszoid helyzete a nyújtott polistyrolban. (Jobbról.) Egy styrolmaradék polarizálhatósági tenzora.

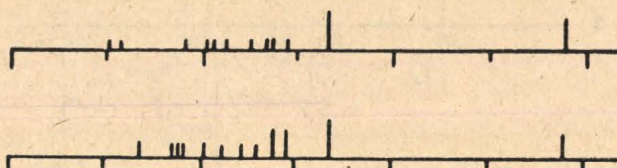
4. A Raman-spektroszkópia is jól használható. Polimerezés alkalmával a szélső csoportok egy-egy kettőskötést megtartanak, a többi felhasad. A polimerezés előrehaladásával a kettőskötésre jellemző spektrumvonalak száma csökken, tízes polimerezési fokig még láthatók e vonalak, azon túl a fekete háttérben elmosódnak. A 26. ábra mutatja a kísérleti elrendezést és két hasonló szerkezetű vegyü-



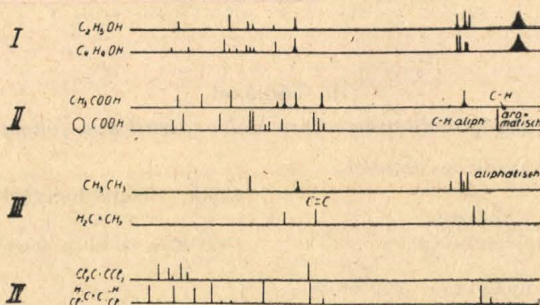
26. ábra. Raman-spektroszkópia.

a: higanygőzlámpa, b: kék fényszűrő, c: Raman-küvetta, d: a küvetta feketített része, e: homorú parabolatükör, f: rés, g: spektrográf, h: fényképezőlemez, i: a sugár útja.

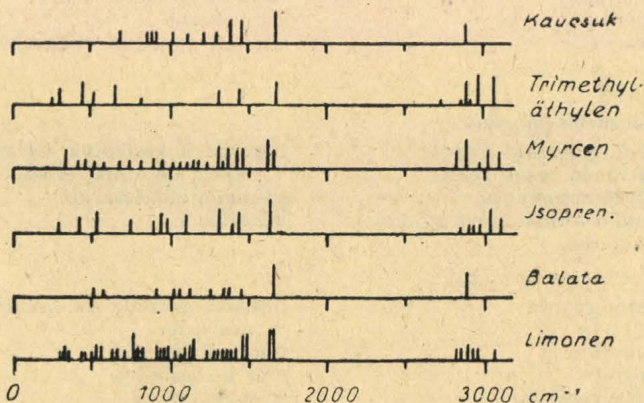
letnek, a tetraklóretilén és az acetiléntetraklorid spektrumait. Ez a két anyag a műanyagkémia szempontjából is fontos. A 27. ábra a kaucsuk és guttapercsa vonalrendszerét mutatja, olyan anyagokét, melyeknek atomkonfigurációbeli különbségét már röntgenfelvételekkel sikerült felderíteni. A 28. ábra hasonló szerkezetű egyszerű szerves vegyületek Raman-képeit mutatja. Az I. mutatja különböző lánc-hosszúságú alkoholok közötti különbséget, II. alifás és aromás vegyületek közötti különbséget, III. az egyszerű- és kettőskötés közötti különbséget, IV. a hidrogén- és a klórvonalak közötti különbséget; a felső sorban a hidrogénvonalak hiányoznak. A 29. ábra néhány természetes és más anyag Raman-képét mutatja. Az itt feltüntetett izoprén úgy a kaucsuk, mint a balata építőköve. Néhány érdekes fel-



27. ábra. Guttapercsa és kaucsuk Raman-képei.



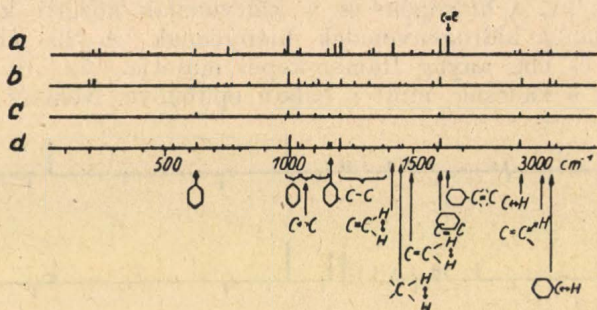
28. ábra. Egyszerű szerves vegyületek Raman-képei.



29. ábra. Természetes és más anyagok Raman-képei.

vétel látható a 30. ábrán. A második és a harmadik sorban hiányzik a szén kettőskötése, ami az első sorban a monoméreknél még látható. Figyelemre méltó, hogy a polistyrol szilárd állapotban egyszerűbb vonalképeket mutat, mint oldatban. Összehasonlításképpen az ábrán a hasonló összetételű etilbenzol van feltüntetve.

5. Fluoreszcencia. Miután műanyagok fluoreszcencia-színei a molekula összetételétől függnék (III. táblázat) ez a vizsgálati módszer is alkalmazható szerkezetek felderítésére.



30. ábra. Raman-spektrumok.

a: styrol, b: szilárd polistyrol, c: oldott polistyrol, d: etilbenzol.

III. Táblázat.

Műanyagok fluoreszkálása szűrt ultraibolya fényben.

I. Természetes gyanták és észterei:

Gyanta	élénk, világos ibolyáskék
Gyanta-glicerinszter	u. a.
Gyanta-fenolaldehidészter	ragyogó, világos ibolyáskék

II. Természetes anyagokból előállított termékek:

Hidrocellulóz	színtelen
Álkillcellulóz	nagyon gyengén kékes
Cellulóz-nitrát	sárgásbarna
Klórkaucsuk	nagyon gyengén világoskék

III. Műgyanták:

a) Kondenzációs-gyanták:

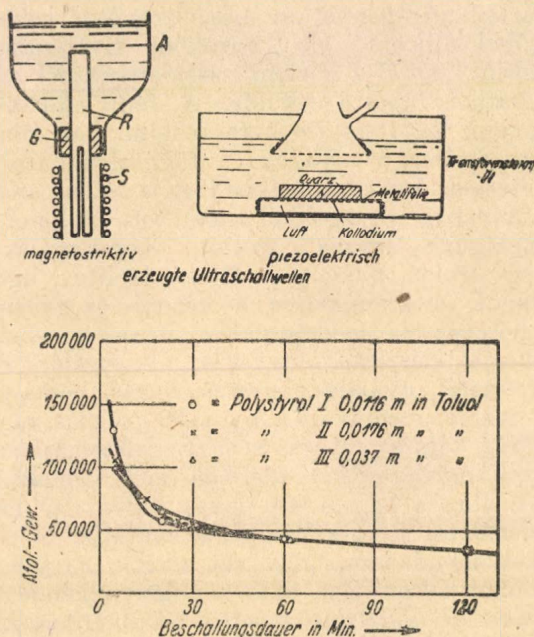
Fenol-formaldehid gyanta	intenzív kékesibolya, hasonló a gyanta-hoz, de annál erősebb
(novolak, rezol, rezit)	gyengén zöldessárga
Ciklohexanongyanta	kékesfehér
Karbamid-formaldehid gyanta	
(pollopász)	

b) Polimerizációs termékek:

Kumarongyanta	intenzív sötétibolya, átnézetben világosbarna
Polivinylklorid	tompa kékeszöld
Polistyrol	erős kékesibolya
Polivinylmetiléter	gyengén sárga
Poliakrylnitril	intenzív világossárga
Poliakrylmetilészter	tompa kékesfehér
Polibutadien (Buna)	erős ibolya

V. Akusztikai módszerek.

Minél kisebb a polimerizációs hőmérséklet, annál hosszabbak lesznek a láncok, de ezek sohasem egyenlő hosszúak. Emiatt a polimerizációs fok mindig csak középérték. A különböző hosszúságú láncokat ultrahanggal (31. ábra) meghatározott besugárzási idő alatt egyenlő hosszúságúra



31. ábra. Ultrahanghullámok átvitele polistyrol oldatokra.

lehet levágni, tekintet nélkül arra, hogy eredetileg milyen hosszúak voltak. Polistyrolon kívül hasonló eredményeket sikerült elérni nitrocellulózzal és kaucsukkal is.* A különböző polimerizációs módszerre itt nem térhetek ki, ezért csak röviden említem a következőket:

1. Gázfázisban rendszerint csak di- vagy trimerig, legfeljebb dekamerig juthatunk el. Ez a tízes polimerizációs fok tízezerszeresre növelhető, ha

2. folyékony fázisban dolgozunk. Ilyenkor a reakciósebesség néha robbanásig fokozódik, aminek oka még tisztázandó. Kényelmesen irányítható a reakció, ha

3. oldatban történik a polimerizáció. A sebesség ilyenkor az oldat hígításával arányosan csökken. Ezzel szemben lehet az oldatban való polimerizáció sebességét 100–10.000-szeresig növelni, ha

4. emulzióban polimerizálunk. Ennek az ú. n. felületi polimerizációnak és a növényi sejtekben végbemenő folyamatoknak hasonlóságára néhány év előtt dr. ter Meer** mutatott rá.

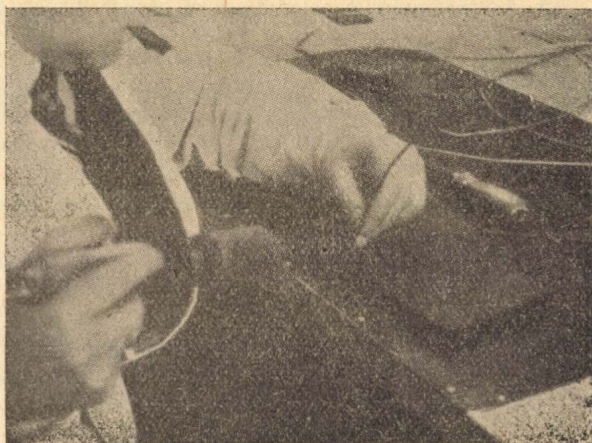
* G. Schmid előadása a Verein Deutscher Chemiker strassburgi ülésén 1942. májusban.

** Fritz ter Meer előadása a római nemzetközi vegyészkonferencián, 1938.

A műanyagok beosztása kémiai szempontból történhet. Az ásványvilág szolgáltatja a kőszót, szenet és meszet, a légkör a vizet és levegőt, a növényvilág a mindinkább fával* helyettesített pamutot és zsírt, az állatvilág ugyancsak zsírt szolgáltat és tejet. Ezekből a nyersanyagokból állíthatók elő a műanyagok gyártásához szükséges alapanyagok. Mészből és szénből készül a kalciumkarbid, ez vízzel acetilént ad; szén és víz ad vizgázt, ebből formaldehidet lehet gyártani; kalciumkarbid nitrogénnel ad mésznitrogént; karbamid szénből, vízből és levegőből állítható elő; zsírokból kiválaszthatjuk a zsírsavakat és glicerint, tejből a kazeint; szénlepárlásból adódnak a kátányolajok; pamutból, fából a cellulóz. A fenti alapanyagokból előállítható műanyagok legtöbbször kereskedelmi nevükön ismeretesek és ezzel bizonyos sajátosságú anyagok — függetlenül attól, hogy miből készültek — jelöltetnek. Így pl. a vulkánfíber, a cellon, a celluloid cellulóz termékek. Ásványi anyagokból előállított polimer termékek az igelit, buna, plexigum, akronal, trolitul. Kondenzálás termékei a pollopas, gallalith, trolon, bakelit, novotext, trolitex, lignofol, stb.

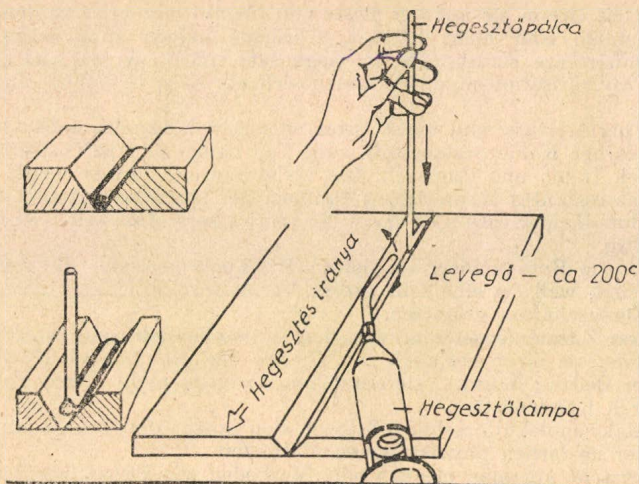
A műanyagok megmunkálása a kézmű- és gyáriparban alkalmazott összes használatos módszerekkel történik, lehetséges tehát: csavarozás, csákolás, csiszolás, enyvezés, esztergálás, élezés, festés, fűvás, fűrés, fűrészelés, gyalulás, hajlítás, húzás, homályosítás, lakkozás, lyukasztás, marás, menetvágás, nyomás, pácolás, ragasztás, reszelés, sajtolás, sodrás, tágitás, vágás, stb. E felsoroláshoz még hozzá kell tenni, hogy a műanyagokat újabban még hegeszteni is lehet. A 32., 33. és 34. ábra a hegesztést, ennek különböző módjait és az erre a célra használatos hegesztőlámpákat mutatja.

Arról le kell mondanom, hogy azt a sok nagynevű vegyészt, fizikust és mérnököt felsoroljam, akik a műanyagkémia kifejlesztésében és azok gyakorlati alkalmazhatósága körül érdemeket szereztek.

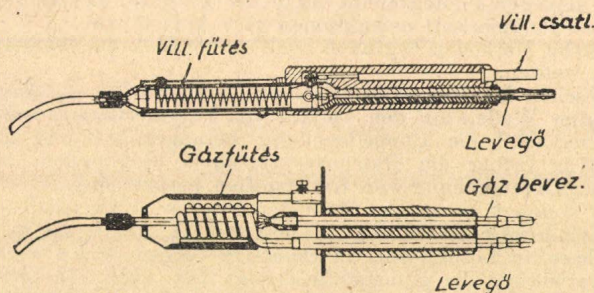


32. ábra. Magasabb hőmérsékleten képlékeny műanyagok hegesztése.

* A fa 40—50 % cellulózból, 20—30 % ligninből és 20—25 % poliózból áll.



33. ábra. Műanyagok hegesztési módja.



34. ábra. „Égők” műanyagok hegesztéséhez.

Ezekre is áll nagy tanítómesteremnek, *Fischer Emil*nek Stockholmban 40 év előtt a Nobel-díj átvételekor kifejezett megállapítása: „A tudomány előbbrevitele nem annyira egyes lángeszű kutatóknak teljesítményén múlik, mint inkább nagyszámú, gondos megfigyelőnek tervszerű együttműködésén.”

Die Bedeutung der makromolekularen Strukturforschung für die chemische Synthese neuer Werkstoffe.

Von Dr. phil. Dr. chem. h. c. *Richard Lepsius*, Berlin.

Die Methoden der klassischen Chemie wurden von *Emil Fischer* bis zu einem unübertroffenen Höhepunkt entwickelt.

Sie wurden abgelöst durch die moderne Chemie der Makromoleküle, wobei der Kolloidchemie eine wesentliche Rolle zufiel. Die Makromoleküle bilden die Grundlage der Kunststoffchemie.

Kunststoffe werden entweder durch chemische Umwandlung von in der Natur vorgebildeten Makromolekülen erzeugt oder rein synthetisch. Letztere werden unterschieden in Kondensationsprodukte und Polymerisationsprodukte. Die Kondensationsprodukte können unterteilt werden in Phenoplaste, die meist aus Phenol oder Kresol entstehen und Aminoplaste. Diese sind zum Teil härter wenn sie aus Harnstoff, Thioharnstoff oder Melamin gewonnen werden. Nicht

hárthatóak, ha azok a Bázis von Anilin előztetnek. Auk a neven Polyamide hárthatóak. Übrígens előtten ortho- und para-Kresol hárthatóak Kúntstoffe, im Gektensatz zum m-Kresol und zum Phenol.

Die Polymerisationsprodukte lassen sich einteilen in Vinyl- und Butadienderivate.

Die Vinyl-derivate sind meist Ester oder Alkohole oder auch ähnliche Verbindungen, ferner Kohlenwasserstoff, zum Teil chlor- oder stichstoffhaltig. Dazu kommen noch Inden und Cumaron. Die Maleinsäure liefert in diesem Zusammenhang ein interessantes theoretisches Problem der sterischen Hinderung.

Die Butadienderivate sind meist Kohlenwasserstoffe, zum Teil chlor- oder stickstoffhaltig.

Vinyl- wie Butadienderivate liefern Mischpolymerisate, die von besonderer Bedeutung sind, weil sie eine sehr grosse Variationsmöglichkeit der Kúntstoffe und ihrer Eigenschaften gestatten.

In ihrer Zusammensetzung von den Vorstehenden sehr verschieden sind die Polysulfide, die ihrerseits auch zur Theorie der Kautschuk-Elastizität einen interessanten Beitrag liefern; sie entstehen übrigens nicht durch Polymerisation sondern durch Kondensation.

Die Makromolekülforschung bedient sich ausser den bekannten chemischen Methoden der modernen physikalischen Methoden.

In Betracht kommen mechanische Methoden wie Viskositäts-Bestimmungen oder arbeiten mit der Ultrazentrifuge.

Die elektrische Methode bedient sich des Elektronen-Mikroskopes sowie besonders der Röntgen-Photographie. Auch der Einfluss elektrischer Felder auf den Verlauf der Polymerisationsreaktionen gibt Aufschlüsse.

Magnetische Methoden beginnen auch in der Makromolekülforschung von Bedeutung zu werden.

Die optischen Methoden benutzen zum Teil das Ultramikroskop. Auch der Einfluss optischer Wellen auf den Verlauf von Polymerisationsreaktionen ist von Interesse. Ferner wird die Doppelbrechung herangezogen und neuerdings mit besonders gutem Erfolg die Ramanspektroskopie. Schliesslich lässt sich die Fluoreszenz zur Untersuchung von Kúntstoffen heranziehen.

Endlich kommen akustische Methoden, wie der Ultraschall in Betracht.

Die Polymerisationsmethoden gliedern sich in solche, die in der Gasphase, in flüssiger Phase, in Lösung oder in Emulsion vorgenommen werden.

Die Verarbeitung der Kúntstoffe erfolgt mit allen den Mitteln, die für die altbekannten Werkstoffe üblich sind. Selbst die Metallindustrie stark beeinflussende Methode der autogenen Schweissung ist für die Kúntstoffe anwendbar gestaltet worden, nachdem besondere „Schweissbrenner“ konstruiert wurden.

A víz szabad szénsavtartalmának pontos meghatározása új javító értékek felhasználása által.

Dr. Papp Szilárd-tól.

Érk. 1942. VI. 7.

Közlemény a M. kir. Országos Közegészségügyi Intézet Vízügyi Osztályából.

Főigazgató: Dr. Tomcsik József egyetemi ny. r. tanár.

A vízben előforduló szabad szénsavnak mennyiségi meghatározására általában két eljárás van használatban. Az egyik Tillmanns és Heubleintől,¹ a másik Winklertől² származik. A két eljárás lényegében abban tér el egymástól, hogy Tillmanns nátriumhidroxid, Winkler pedig nátriumkarbonát oldatot használ a szabad szénsav megkötésére. Az eljárás többi műveletei megegyeznek egymással és mindketten úgy járnak el, hogy kellő gonddal levegőmentesen a hely-

színen vett vízmintához addig adagolnak kisebb részletekben nátrium-hidroxid, illetve nátriumkarbonát oldatot fenolftalein indikátor jelenlétében, amíg a halvány rózsaszíneződés legalább 5 percen keresztül megmarad. A titrálást ezután az elfogyott mérőoldat egyszeri hozzáadásával még egyszer megismétlik és a rózsaszíneződést, ha szükséges, még egy pár csepp adagolásával előállítják.

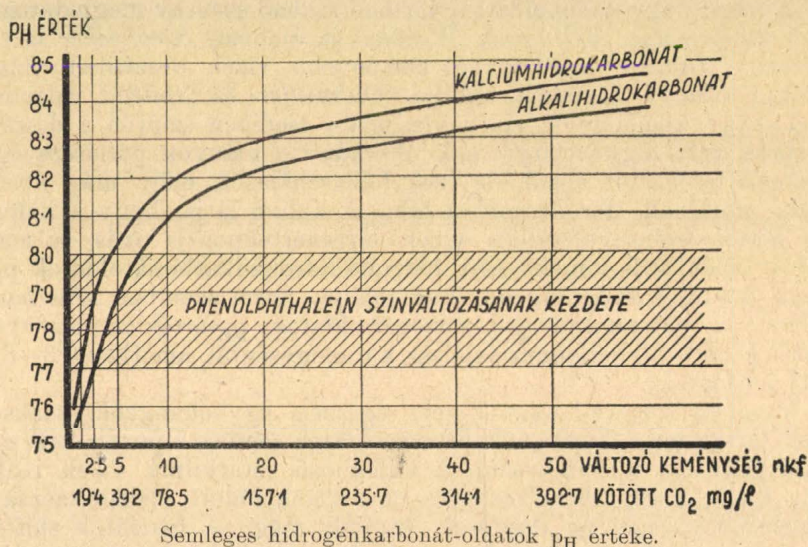
Nagyszámú helyszíni szabad szénsav meghatározásaim, valamint e vizsgálatokkal kapcsolatosan az agresszív szénsav kiszámítása során több alkalommal oly nagymértékű szénsavhiányok mutatkoztak egyes mélyebb rétegeknek a külvilágtól teljesen elzárt vízében, melyek a kalciumhidrogénkarbonát képződésének folyamatával semmiképpen magyarázhatók nem voltak és amelyeknek ezért a mészszénsav egyensúly megbontására kellett volna vezetni. Az észlelt szénsavhiányok okai után kutatva azoknak legnagyobb részét a szabad szénsav meghatározásának hibáiban találtam meg.

A lúg-, vagy szódaoldattal történő szabad szénsav meghatározás kisebb hibáira már *Tillmans*, *Winkler* és újabban *Strohecker* is rámutatott. *Tillmans*¹ a 10 foknál keményebb vizek desztillált vízzel való 1:1 arányú hígítását ajánlja. *Ohlmüller* és *Spitta*,² valamint *Olszewszky*⁴ keményebb vizek vizsgálata esetében szintén a desztillált vízzel való hígítást írják elő. *Winkler*² a hiányok pótlására egy korrekciós táblázatot közöl, de ezek felhasználásuk előtt még átszámításra szorulnak. *Strohecker*⁵ a hibákat abban látja, hogy a különböző kötött szénsavtartalmú vizek egyenértékpontja más és más, mivel a különböző töménységű nátriumhidrogénkarbonátoldatok p_H -értékeit 6·9-től 8·35-ig ingadozóan találta. Ezzel szemben *Auerbach* és *Pick*⁶ a nátriumhidrogénkarbonát-oldatok p_H -értékeit bizonyos határok között függetlennek találták a töménységtől, amelyek 8·3—8·4 között mozogtak.

Mivel az irodalmi adatok nem egészen egybehangzók, szükségesnek tartottam a hidrogénkarbonát-oldatok semleges pontjainak p_H -értékét pontosan meghatározni. A különböző sőtartalmú vizek reakcióját, kevés kivételtől eltekintve, a bennük oldott szabad szénsav, hidrogénkarbonátok és foszfátok szabják meg. A foszfátok előfordulása számottevő mennyiségben a ritkább esetek közé tartozik, ezért pusztán a különböző hidrogénkarbonátok és a szabad szénsav szabják meg a víz p_H -értékét. A szabad szénsavnak a vízből való eltávolítása vagy lúggal való teljes semlegesítése után mért p_H -érték adja a hidrogénkarbonátok által előidézett teljesen semleges szénsav-mentes vizes oldat p_H -értékét. (Semleges pont.)

Mivel a természetben előforduló vizek túlnyomó részében a kalciumhidrogénkarbonát az uralkodó és a szabad szénsav sokkal szorosabb kapcsolatban van a kalcium, mint az alkalihidrogénkarbonátokkal, ezért elsősorban a kalciumhidrogénkarbonát-oldatok semleges pontjainak p_H -értékét tartottam fontosnak meghatározni annál is inkább, mivel erre irodalmi adat nem található. Szénsavmentes kalciumhidrogénkarbonát-oldatokat úgy készítettem, hogy kalciumkarbonátnak szénsavas desztillált vízben való oldásával különböző töménységű kalciumhidrogénkarbonát-oldatokat állítottam elő és az összes szabad szénsavat szénsavmentes levegővel kiűztem. A 15 nkf.-nál

lágýabb oldatokból a széndioxid kiűzése kalciumkarbonát kiválása nélkül, minden nehézség nélkül sikerült. A 15 nkf.-nál keményebb kalciumhidrogénkarbonát-oldatokból azonban a széndioxid teljes kiűzése csak jégbehűtés közben volt elérhető, kalciumkarbonát kiválás nélkül. Úgyelni kellett az egyenletes és lassú áramban történő levegőbevezetésre és arra, hogy az oldatot minden erősebb rázkódástól megóvjam. A túltelített kalciumhidrogénkarbonát-oldatokkal a vizsgálatot azonnal el kellett végezni, mivel egy-két órán belül megzavarosodtak. A kalciumkarbonát kiválása a levegőzött vízből fenolftaleinre közömbösített Seignette-sóoldattal (50 cm^3 50 %-os Seignette-sóoldat 250 cm^3 vízben) megakadályozható. A levegőztetéssel szénsavmentesített különböző töménységű és teljesen semleges kalciumhidrogénkarbonát-oldatok p_H -értékeit ezután koloriméteres úton meghatároztam és azokat a 2. táblázat második oszlopában és az 1. ábrában tüntettem fel.



A nátrium- és káliumhidrogénkarbonát-oldatok semleges pontjainak p_H -értékét teljesen tiszta nátrium- és káliumhidrogénkarbonáttal határoztam meg, melyet előzően exsiccatorban széndioxid áramban 48 óráig hagytam állni. Az oldatokat kiforralt, kétszer desztillált jégbehűtött vízzel állítottam elő és a vizsgálatokat óvatosságból azonnal elvégeztem, hogy bomlás be ne következzen, bár *Splittberger*⁷ közleménye szerint a nátriumhidrogénkarbonát vizes oldata 20°C alatt meglehetősen állandó. A különböző töménységű semleges alkalihidrogénkarbonátoldatok p_H -értékeit a 3. táblázat második oszlopában és az 1. ábrában tüntettem fel.

A 2. és 3. táblázat második oszlopaiból és az 1. ábrából megállapítható, hogy a semleges kalciumhidrogénkarbonát- és alkali-hidrogénkarbonát-oldatok p_H -értékei egymástól eltérőek. Az azonos kötött szénsavtartalmú semleges kalciumhidrogénkarbonát-oldatok

lúgosabbak az alkalihidrogénkarbonát-oldatoknál. A semleges kalcium- és alkalihidrogénkarbonát-oldatok p_H -értékei a töménységgel is változnak, és pedig a hígabb oldatok jóval savanyúbbaknak bizonyulnak a töményebbeknél. Ebből következik, hogy a híg oldatok semleges pontjai fenolftaleinnel nem jelezhetők, tehát ezért az egészen lágy vizekben történő szabad szénsav meghatározás esetében ezeket túltitráljuk, míg a keményebb vizekben, melyeknek semleges pontjuk a fenolftalein kezdeti színváltozásával jelezhető p_H -értékek fölött van, az összes szabad szénsavat nem kötjük meg teljesen, mivel a színváltozás előbb következik be, tehát a titrást hamarabb fejezzük be.

Annak igazolására, hogy a vízben a fenolftalein halvány rózsaszínének megjelenése után még marad meg nem kötött szabad szénsav, 250 cm³ budapesti vízvezetéki vizet 1·85 cm³ 2%-os fenolftaleinoldattal elegyítettem és szénsavmentes levegőt vezettem a vízbe. Körülbelül 10 percig tartó levegőbevezetés után a víz szabad szénsavtartalma annyira csökkent, hogy p_H -értéke 7·70-re emelkedett és a fenolftalein halvány rózsaszíne megjelent. A levegőt tovább vezetve, a színeződés mindjobban erősödött, jeléül annak, hogy még távozik el szabad szénsav a vízből. Körülbelül 2 órás levegőztetés után a fenolftalein színe már egészen pirossá változott. Hogy a levegőztetés ideje alatt csak a szabad szénsav kiűzése történt meg és a kalciumhidrogénkarbonátok elbomlása még nem következett be, erről azáltal győződtem meg, hogy a megszárt levegőzött víz változó keménységében semmi csökkenés nem mutatkozott, hanem változatlanul 12·30 nkf. (összes keménység 12·30 nkf.) maradt. Fenolftalein indikátor használata mellett tehát az összes szabad szénsav nem határozható meg, mivel a halvány rózsaszíneződés megjelenése után még marad a vízben meg nem kötött szabad szénsav.

Ha a szabad szénsav tartalmától megfosztott vízbe lassú áramban széndioxidot vezettem be, akkor a víz a piros színeződés fokozatos gyengülése közben halvány rózsaszínűvé változott, majd teljesen elszíntelenedett. Ez a fordított folyamat azt mutatta, hogy a halvány rózsaszíneződés visszaállítására, szabad szénsavra volt szükség. Természetesen, ha most azt a szénsavmennyiséget akarjuk meghatározni, ami a vízben oldva maradt, nem kapok helyes értéket, ha a titrást fenolftalein indikátor jelenlétében csak a halvány rózsaszíneződés megjelenéséig folytatom. Hogy a meghatározás az összes szabad szénsavat eredményezze, addig a semleges pontig kell a titrással haladni, amely a szénsavbevezetés előtt fennállott.

Ennek a semleges pontnak a p_H -értékét a budapesti vízvezeték vizében szintén meghatároztam úgy, hogy a szénsavmentes levegővel történő levegőztetés közben a p_H -érték emelkedését állandóan figyelemmel kísértem, melyre vonatkozóan a alábbi eredményeket kaptam.

A víz semleges pontjának p_H -értéke a 2. táblázatnak és az 1. ábrának megfelelően 8·20-nak adódott. Ez a p_H -érték azonban fenolftaleinnel nem jelezhető, tehát az összes szabad szénsav megkötése fenolftalein indikátor használata mellett nem történhetik meg.

Levegőbevezetés időtartama	p _H -érték	Levegőbevezetés időtartama	p _H -érték
0 perc	7.15	45 perc	8.05
5 "	7.60	55 "	8.10
10 "	7.70	1 óra 15 "	8.10
15 "	7.80	2 " 0 "	8.20
20 "	7.90	3 " 0 "	8.20
25 "	8.00	4 " 0 "	8.20
30 "	8.00	5 " 0 "	8.20
35 "	8.00		

A fenolftalein helyett olyan indikátort kellene használni, melynek színváltozása magasabb p_H-értékeknél, illetve éppen a semleges pontnál következik be. Megfelelő indikátort, mely a szabad szénsav meghatározását úgy lágy, mint kemény, valamint kalcium- és alkali-hidrogénkarbonátos vizekben egyformán lehetővé tenné, nem is találhatunk, ezért a pontos meghatározást csak számítással, vagyis korrekciók alkalmazásával lehet elérnünk. Ezt az utat választotta *Winkler*² is. Korrekciós értékei azonban *Tillmanns*¹ szerint sem elméleti, sem gyakorlati szempontból nem indokoltak, bár megállapítható, hogy a szabad szénsav meghatározásnál elkövethető hibát sok esetben csökkentik.

A korrekciós értékek kiszámítását alkali-hidrogénkarbonátokat nem, vagy csak elenyészően csekély mértékben tartalmazó vizekre vonatkozóan lehetségesnek találtam *Tillmanns*nak⁸ a p_H-értékek kiszámítására megadott egyenletéből, melyből a különböző p_H-értékek előidézéséhez szükséges szabad szénsav kiszámítható. A p_H-értéket, ameddig a titrálással haladni szándékozunk, úgy kell megválasztani, hogy az a kalciumhidrogénkarbonát-oldatok semleges pontjainak p_H-értékeinél kisebb maradjon, mivel akkor a különböző változó keménységű vizekben ezen kiválasztott p_H-érték előidézésére szükséges szabad szénsavat, melynek megkötésére a titrálás folyamán már nem kerül sor, az egyenletből ki lehet számítani. Ezt a p_H-értéket az 1. ábra alapján 7.70-nek találtam célszerűnek megválasztani, mivel ezáltal negatív korrekciós értékekkel számolni nem kell és mivel fenolftalein indikátorral könnyen jelezhető. Ugyanis 7.70 p_H-nál kezdődik a fenolftalein színváltozása akkor, ha 100 cm³ vízben legalább 0.75 cm³ 2%-os alkoholos fenolftaleinoldat (telített vizes fenolftaleinoldat) van jelen. Ezért *Tillmanns* egyenletéből kiszámítottam a különböző változó keménységű vizekben a 7.70 p_H-t előidéző szabad szénsav mennyiségeket, melyek a titrálás folyamán nem kötődnek meg és ezért korrekciós értéként az eredmények javítására használhatók fel.

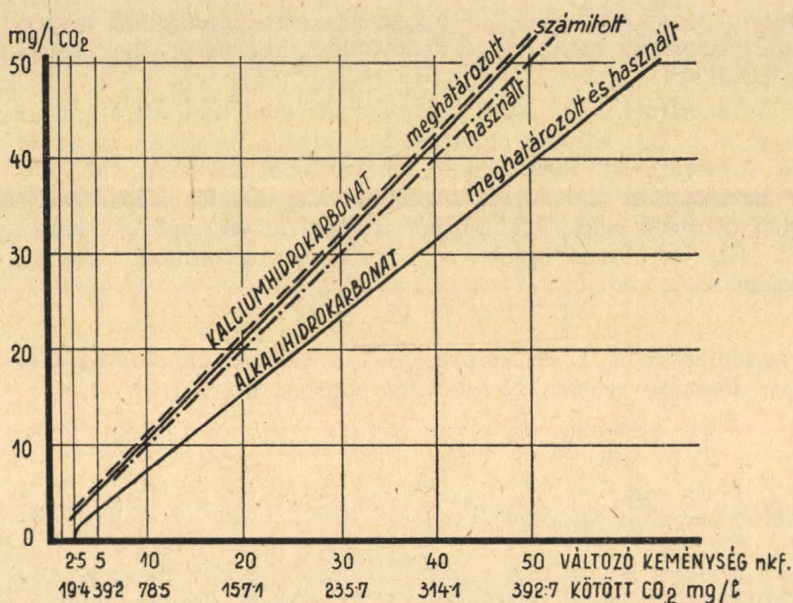
A számításhoz felhasznált egyenlet a következő:

$$p_H = \log \frac{2g \cdot 10^7}{3.04 \cdot f}$$

amelyben g a kötött, f pedig a szabad szénsavat jelenti CO₂ mg/l-ben kifejezve. A szabad szénsav kiszámításához az egyenlet a következőképpen alakítható át:

segítségével a 0,5—50 változó keménységű vizekben a 7,70 p_H -t előidéző szabad szénsav mennyiségeket és azokat az 1. táblázatban, valamint a 2. ábrában tüntettem fel.

Az 1. táblázatban a változó keménység mellett a kötött szénsavat és a lúgosságot is feltüntettem. Összehasonlítva a korrekciós értékül szolgáló szabad szénsavat a változó keménységgel, megállapíthatjuk, hogy azok a keménység növekedésével azonos mértékben emelkednek annyira, hogy számszerűen kifejezve gyakorlati szempontból a változó keménységgel egyenlőnek vehetők. Az 1. táblázat, valamint a 2. ábra adatai szerint tehát a szabad szénsav meghatározása esetében fenolftalein indikátor használatával annál nagyobb hibát követünk el, minél nagyobb a víz változó keménysége.



Hidrogénkarbonát-oldatok korrekciós értékei CO₂ mg/l.

Az elméleti úton levezetett korrekciós értékek alátámasztására laboratóriumi kísérleteket végeztem. Különböző változó keménységnek megfelelő kalciumhidrogénkarbonát-oldatokból a szabad szénsavat levegőztetéssel elűztem és a teljesen semleges pontjukig szénsavtalanított oldatok 100 cm³-éhez 0,75 cm³ 2%-os semlegesített fenolftalein oldatot adva azokat n/10 sósavval megtitráltam. A titrálast Seignette-sós szénsavtalanított oldatokkal is megismételtem, miután előzően meggyőződtem arról, hogy az oldatokhoz adott Seignette-só a sósavas titrálast 7,70 p_H -ig nem zavarja. A titrálnál elfogyott sósav a hidrogénkarbonát-oldatokban megkötődik és egyenértékű mennyiségben szénsavat tesz szabaddá, ami az indikátor elszíntelenedését okozza. Ezért a különböző változó keménységnek megfelelő kalciumhidrogénkarbonát-oldatokra fogyott n/10 sósavat szabad szén-

1. táblázat.

Káliumhidrogénkarbonátoldatok számított korrekciós értékei.

Lúgosság	Kötött CO ₂	Változó keménység	Korrekció kötött CO ₂ 7·5	Lúgosság	Kötött CO ₂	Változó keménység	Korrekció kötött CO ₂ 7·5
0·18	3·85	0·5	0·51	7·32	161·0	20·5	21·4
0·35	7·70	1·0	1·02	7·50	165·0	21·0	22·0
0·53	11·5	1·5	1·53	7·68	168·9	21·5	22·5
0·71	15·6	2·0	2·08	7·89	173·5	22·0	23·1
0·89	19·4	2·5	2·58	8·03	176·8	22·5	23·5
1·07	23·5	3·0	3·13	8·21	180·7	23·0	24·0
1·25	27·3	3·5	3·64	8·39	184·6	23·5	24·6
1·43	31·5	4·0	4·20	8·57	188·5	24·0	25·1
1·61	35·3	4·5	4·70	8·75	192·4	24·5	25·6
1·78	39·2	5·0	5·22	8·93	196·4	25·0	26·1
1·96	43·0	5·5	5·72	9·11	200·3	25·5	26·7
2·14	47·1	6·0	6·28	9·28	204·2	26·0	27·2
2·32	50·9	6·5	6·78	9·46	208·1	26·5	27·7
2·50	55·0	7·0	7·33	9·64	212·1	27·0	28·2
2·68	58·8	7·5	7·84	9·82	216·0	27·5	28·8
2·85	62·7	8·0	8·36	10·00	220·0	28·0	29·3
3·03	66·5	8·5	8·86	10·18	223·9	28·5	29·8
3·21	70·6	9·0	9·41	10·36	227·9	29·0	30·3
3·39	74·4	9·5	9·92	10·54	231·8	29·5	30·9
3·57	78·5	10·0	10·4	10·71	235·7	30·0	31·4
3·75	82·5	10·5	11·0	11·07	243·5	31·0	32·5
3·93	86·5	11·0	11·5	11·42	251·2	32·0	33·5
4·11	90·4	11·5	12·0	11·78	259·2	33·0	34·5
4·28	94·2	12·0	12·5	12·14	267·1	34·0	35·6
4·46	98·1	12·5	13·0	12·50	275·0	35·0	36·6
4·64	102·1	13·0	13·6	12·85	282·7	36·0	37·7
4·82	106·0	13·5	14·1	13·21	290·6	37·0	38·7
5·00	110·0	14·0	14·6	13·57	298·5	38·0	39·8
5·18	113·9	14·5	15·1	13·92	306·2	39·0	40·8
5·35	117·9	15·0	15·7	14·28	314·1	40·0	41·9
5·53	121·8	15·5	16·2	14·64	322·0	41·0	42·9
5·71	125·6	16·0	16·7	15·00	330·0	42·0	44·0
5·89	129·5	16·5	17·2	15·35	337·7	43·0	45·0
6·07	133·5	17·0	17·8	15·71	345·6	44·0	46·1
6·25	137·4	17·5	18·3	16·07	353·5	45·0	47·1
6·43	141·4	18·0	18·8	16·42	361·2	46·0	48·2
6·61	145·3	18·5	19·3	16·78	369·1	47·0	49·2
6·78	149·2	19·0	19·8	17·14	377·0	48·0	50·3
6·96	153·1	19·5	20·4	17·50	385·0	49·0	51·3
7·14	157·1	20·0	20·9	17·85	392·7	50·0	52·4

savra számítottam át és az értékeket a 2. táblázatban és a 2. ábrában állítottam össze. A feltüntetett adatok tehát azokat a szénsav-mennyiségeket tartalmazzák, amelyek a különböző változó keménységű kalciumhidrogénkarbonátoldatok semleges pontjainak p_H -értékét 7.70-re csökkentik.

2. táblázat.

Kalciumhidrogénkarbonátoldatok kísérleti úton meghatározott korrekciós értékei.

Változó keménység	Semleges-pont p_H -értéke	100 cm ³ -re fogyott n/10 HCl cm ³ *	Szabaddá vált CO ₂ mg/l	Megmaradt változó keménység	Korrekció = változó keménység
1.0	7.65	—	—	—	—
2.5	7.90	0.06	2.64	2.32	2.32
5.0	8.05	0.11	4.84	4.67	4.67
10.0	8.17	0.22	9.68	9.38	9.38
20.0	8.30	0.45	19.80	18.73	18.73
30.0	8.35	0.65	28.60	28.17	28.17
40.0	8.38	0.89	39.16	37.49	37.49

* 4 titrálás középértéke.

A 2. táblázatból megállapítható, hogy a titrálás alkalmával fel szabadult szénsav mennyisége számszerűen kielégítő pontossággal egyezik az oldat változó keménységével, figyelembe véve, hogy a titrálás befejezése után a változó keménység csökkent. Tehát ez a kísérletsorozat megerősíti az elméleti úton levezetett azon számításomat, amely szerint a nagyobb mennyiségű fenolftalein indikátor jelenlétében meg nem határozható szabad szénsav mg/l-ben kifejezve számszerűen egyenlő a víz változó keménységével.

Ezután hasonló módon elvégeztem a korrekciós értékek kísérleti meghatározását alkali-hidrogénkarbonátot tartalmazó oldatokban is. Erre nemcsak az alkali-hidrogénkarbonátos vizekben elvégzendő szabad szénsav meghatározások javítására van szükség, hanem a szabad szénsav titrálása folyamán keletkező nátriumhidrogénkarbonát okozta korrekciók figyelembevétele miatt is, mely kalciumhidrogénkarbonátos vizekben történő szabad szénsav meghatározás folyamán szintén keletkezik és szénsavasabb vizekben jelentékenyebb mennyiségű lehet.

Erre a célra a már közölt módon készített különböző töménységű semleges nátrium- és káliumhidrogénkarbonát-oldatokat n/10 sósavval fenolftalein indikátor (0.75 cm³ 2%-os semlegesített alkoholos oldat 100 cm³ vízre) jelenlétében óvatosan, rázogatós nélkül megtitráltam. A titrálásnál elfogyott n/10 sósavat szabad szénsavra számítottam át és a titrálás alatt bekövetkező kötött szénsav csökkenését is figyelembe véve, az adatokat a 3. táblázatban és 2. ábrában állítottam össze. Mivel a kálium- és nátriumhidrogénkarbonátoldatokkal végzett kísérleteim azonos eredményt adtak, ezért azokat összefoglalva csak egyszer tüntettem fel.

3. táblázat.

Alkalihidrogénkarbonátoldatok kísérleti úton meghatározott korrekciós értékei.

Kötött CO ₂ mg/l	Semleges- pont p _H -értéke	100 cm ³ -re fogyott n/10 HCl cm ³ *	Szabaddá vált CO ₂ mg/l	Megmaradt kötött CO ₂ mg/l	Korrekció : kötött CO ₂ 10
7.7	7.55	—	—	—	—
19.4	7.70	0	0	19.40	0
39.2	7.90	0.080	3.52	37.44	3.74
78.5	8.10	0.165	7.26	74.87	7.48
157.1	8.22	0.340	14.96	149.62	14.96
235.7	8.27	0.510	22.44	224.48	22.44
314.1	8.32	0.670	29.48	299.36	29.94
392.7	8.35	0.850	37.40	374.00	37.40
3927.0	8.10	8.750**	385.00	3734.00	373.40

* 4 titrálás középértéke.

** A színváltozás nem elég éles.

A 3. táblázat és a 2. ábra adatai azt mutatják, hogy alkali-hidrogénkarbonátos oldatokban a fenolftalein elszíntelenedéséhez, illetve a 7.70 p_H előidézéséhez szükséges szabaddá tett szén-sav mennyisége mg/l-ben kifejezve gyakorlati szempontból egyenlő az oldatban megmaradt mg/l-ben kifejezett kötött szén-sav egytized részével, az egészen kis (0—30 mg/l) kötött szén-sav tartalmú vizek kivételével. Ennek felismerése azért bir gyakorlati jelentőséggel, mert ezáltal az alkalihidrogénkarbonátos vizekben is minden különösebb számítás és táblázat használata nélkül igen egyszerű módon történhetik meg a fenolftalein indikátor jelenlétében titrálással meg nem határozható szabad szén-sav mennyiségének a megállapítása, melynek korrekciós értéként való számításba vétele a pontos szén-sav meghatározáshoz feltétlenül szükséges.

A 2. és 3. táblázat, valamint a 2. ábra adatai szerint az alkali-hidrogénkarbonát-oldatok kisebb korrekciós értékeket igényelnek a kalciumhidrogénkarbonát-oldatoknál. Ez kifejezésre jut abban is, hogy az alkalihidrogénkarbonátok 20 mg/l kötött szén-sav tartalomig negatív korrekciós értékekkel szerepelnének. Ezek azonban oly csekély értékek, hogy a megállapításuk gyakorlati jelentőséggel nem bir. Ezért a 2. ábra szerint kerekén 20 mg/l kötött szén-sav tartalomig a korrekciót 0-nak, 20 és 25 mg/l között 1 mg-nak, 25 és 30 mg/l között pedig 2 mg-nak kell számításba venni pozitív korrekciós értéként. 30 mg/l kötött szén-savtól kezdve pedig egyszerűen a kötött szén-sav egytized része adja a korrekciós értékeket.

A kalcium- és alkalihidrogénkarbonát-oldatokra kiszámított, illetve kísérleti úton meghatározott korrekciós értékek tehát a víz elemzési adataiból igen könnyen minden különösebb számítás nélkül felismerhetők, ami alkalmazásukat rendkívüli módon megkönnyíti, mivel táblázat használatát nem teszi szükségessé. Az elvégzett vizsgálatok alapján tehát nátriumkarbonát-oldattal fenolftalein indikátor (0.75 cm³ 2%-os semleges alkoholos 100 cm³ vízben) jelenlétében

megtitrált szabad szénsav korrigálására a vizsgált víz összetétele szerint három eset lehetséges.

1. A vizsgált víz alkalihidrogénkarbonátokat nem tartalmaz. Ily esetben a titrálással talált és mg/l-ben kifejezett szabad szénsavhoz hozzáadjuk a víz változó keménységét és a talált szabad szénsav $\frac{1}{10}$ részét, ha az a 30 mg/l-t meghaladta, hogy azáltal a titrálás folyamán keletkezett nátriumhidrogénkarbonát befolyását is figyelembe vegyük. A nátriumkarbonáttal történő titrálás folyamán ugyanis a keletkezett kötött szénsav egyenlő a talált szabad szénsav mennyiségével. Ha a szabad szénsav tartalom 20 mg/l-nél kevesebb, akkor a korrekciót nem emeljük, míg 20 és 25 mg/l között 1 mg-mal, 25 és 30 mg/l között pedig 2 mg-mal szükséges a korrekciót növelni.

2. A vizsgált víz változó keménységet okozó sókat nem, csak alkalihidrogénkarbonátokat tartalmaz. Ilyenkor a titrálással nyert szabad szénsav tartalomhoz (mg/l) hozzáadjuk a víz kötött szénsav tartalmának $\frac{1}{10}$ részét (mg/l) és a talált szabad szénsavnak is $\frac{1}{10}$ részét (mg/l), még 1 és 30 mg/l szabad szénsav tartalom között is.

3. A vizsgált víz változó keménységet okozó sókat és alkali-hidrogénkarbonátokat is tartalmaz. Ez esetben a talált szabad szénsavhoz (mg/l) hozzáadjuk a víz változó keménységét és szabad szénsav tartalmának $\frac{1}{10}$ részét (mg/l) még 1 és 30 mg/l szabad szénsav tartalom között is. Azonkívül növelni kell még a korrekciót az alkálifémekhez kötött szénsav $\frac{1}{10}$ részével is (mg/l), amit a ténylegesen talált lúgosság és a változó keménységnek megfelelő lúgosság különbségéből 2.2-vel való szorzás útján számíthatunk ki.

A még korrigálatlan szabad szénsav $\frac{1}{10}$ részének korrekciós értéként való felhasználása azonban csak akkor helyes, ha a titrálást nátriumkarbonáttal végeztük, mivel ilyen esetben a titrálás folyamán keletkezett kötött szénsav egyenlő a szabad szénsav mennyiségével. Nátriumhidroxiddal történő titrálás esetén azonban csak a szabad szénsav $\frac{1}{20}$ részével szabad a korrekciót növelni, mivel ilyen esetben csak felannyi kötött szénsav képződik, mint nátriumkarbonáttal való titrálás alkalmával.

Hogy a kiszámított és kísérleti úton meghatározott korrekciós értékeim használhatóságáról meggyőződjem, vizsgálatokat végeztem mind a három típusnak megfelelő összetételű vizes oldatokkal, melyekben ismert mennyiségű szabad szénsavat állítottam elő. Ez igen egyszerűen és pontosan történhetik meg azáltal, hogy szénsavmentes hidrogénkarbonát-oldatokba kellő gondnal $n/10$ sósavat adagolok, ami által egyenértékű szénsav válik szabaddá. A sósav adagolása kétjelű pipettából a hidrogénkarbonát-oldatot tartalmazó edény fenekére kell hogy történjék, mivel egyszerű csepegtetés, vagy csurgatás esetében nagy szénsavveszteségek léphetnek fel, nagyobb mennyiségű felszabadított szénsav esetében. A titrálás folyamán szénsavveszteségek csak akkor kerülhetők el, ha a felszabadított szénsav megkötéséhez szükséges nátriumkarbonát-oldat túlnyomó részét egyszerre adom a vizsgálandó vízhez úgy, hogy a titrálás befejezéséhez már csak egy pár csepp reagensoldat elegendő. A korrekciós értékeim ellenőrzésére így módon elvégzett szabad szénsav meghatározások eredményeit a 4. táblázatban állítottam össze.

4. táblázat.

Ismert mennyiségű szabad szénsav tartalmú oldatok vizsgálati eredménye.

Sorszám	Változó keménység	Össz. kötött CO ₂ mg/l	Alkaliához kötött CO ₂ mg/l	100 cm ³ oldat- hoz adagolt n/10 HCl cm ³	M e g m a r a d t			Telált korrigá- latlan szabad CO ₂ mg/l	K o r r e k c i ó	Korrigált szabad CO ₂ mg/l	Szabaddá tett CO ₂ mg/l	M e g j e g y z é s
					változó keménység	összes kötött CO ₂ mg/l	Alkaliák- hoz kötött CO ₂ mg/l					
1.	6.4		0	0.5	5.0		0	16.8	5 + 0 = 5	21.8	22.0	Elszintelenedésig fogyott 0.17 cm ³ n/10 HCl
2.	10.6		0	2.0	5.0		0	74.0	7.4 + 5.0 = 12.4	86.4	88.0	
3.	19.0		0	5.0	5.0		0	201.0	20.1 + 5.0 = 25.1	226.1	220.0	
4.	16.4		0	0.5	15.0		0	8.0	15.0	23.0	22.0	
5.	19.0		0	2.0	13.4		0	68.0	6.8 + 13.4 = 20.2	88.2	88.0	
6.	29.0		0	5.0	15.0		0	189.0	18.9 + 15.0 = 33.9	222.9	220.0	
7.	32.0		0	0.5	30.6		0	0	30.1 - 7.5 = 22.6	22.6	22.0	
8.	32.0		0	2.0	26.4		0	55.0	5.5 + 26.4 = 31.9	86.9	88.0	
9.	32.0		0	5.0	18.0		0	181.6	18.2 + 18.0 = 36.2	217.2	220.0	
10.	0	50.1	0.5	0	0	39.1	17.6	1.8 + 3.9 = 5.7	23.3	22.0	22.0	
11.	0	83.1	2.0	0	0	39.1	78.1	7.8 + 3.9 = 11.7	89.8	88.0	88.0	
12.	0	149.1	5.0	0	0	39.1	203.0	20.3 + 3.9 = 24.2	227.2	220.0	220.0	
13.	0	129.0	0.5	0	0	118.0	12.0	1.2 + 11.8 = 13.0	25.0	22.0	22.0	
14.	0	162.0	2.0	0	0	118.0	65.9	6.6 + 11.8 = 18.4	84.3	88.0	88.0	
15.	0	228.0	5.0	0	0	118.0	193.4	19.3 + 11.8 = 31.1	224.5	220.0	220.0	
16.	5.0	78.5	39.2	0.5	5.0	67.5	28.2	1.5 + 5 + 2.8 = 9.3	24.5	22.0	22.0	Elszintelenedésig fogyott 0.05 cm ³ n/10 HCl
17.	5.0	78.5	39.2	2.0	4.3	34.5	0	77.1	7.7 + 4.3 = 11.0	88.1	88.0	
18.	5.0	78.5	39.2	3.7	0	0	0	140.2	14.0	154.2	157.1	
19.	10.0	157.0	78.5	0.5	10.0	146.0	67.5	8.0	0.8 + 10 + 6.7 = 17.5	25.5	22.0	
20.	10.0	157.0	78.5	2.0	10.0	113.0	34.5	67.1	6.7 + 10 + 3.4 = 20.1	87.2	88.0	
21.	10.0	157.0	78.5	5.0	6.0	47.0	0	190.9	19.1 + 6.0 = 25.1	216.0	220.0	
22.	15.0	235.7	117.8	0.5	15.0	224.7	106.8	0	10.6 + 15 = 25.6 - 2.2 = 23.4	23.4	22.0	
23.	15.0	235.7	117.8	2.0	15.0	191.7	73.8	57.9	5.8 + 15 + 7.4 = 28.2	86.1	88.0	
24.	15.0	235.7	117.8	5.0	15.0	125.7	7.8	181.9	18.2 + 15 + 0.8 = 34.0	215.9	220.0	

A 4. táblázat szerint a korrigált szénsavértékek a szabaddá tett szénsav mennyiségével kielégítő egyezést mutatnak, mely körülmény szintén a korrekciós értékeim használhatósága mellett szól. Az eredményekből megállapítható, hogy a keményebb (4. sorszám) és erősebben alkalihidrogénkarbonáttartalmú (13. és 19. sorszám) kevés szabad szénsavat tartalmazó vizeknél a korrekció értéke a titrálással meghatározott szabad szénsav mennyiségének több mint 100%-át is kiteszi. A korrekció alkalmazásának a mellőzése tehát ilyen esetekben igen nagy hibát eredményezhet, amit mindenképpen kerülni kell.

Korrekciós értékeim által az egészen csekély, illetve a korrekciós értéknél kisebb szabad szénsav mennyiségek kiszámítása is lehetséges az olyan vizekben, melyek fenolftaleinre lúgosan reagálnak, tehát amelyekben a lúggal való titrálás egyáltalában nem lehetséges. Ilyen esetekben a szabad szénsav kiszámítása, illetve meghatározása a következőképpen történik: a vizsgálandó vízből, melyhez a szükséges fenolftalein mennyiséget hozzáadtuk, 100 cm³-t n/10 sósavval az elszíntelenedésig megtitrálunk. Ezután a fogyott n/10 sósav cm³-eit 44-gyel való szorzás útján szabad szénsavra számítjuk át mg/l-ben kifejezve. Ezáltal megállapítottuk azt a szabad szénsav mennyiséget, ami a vizsgált víz p_H-értékének 7.70-re való csökkentéséhez szükséges. Ezután a korrekciós tényezők összeadásával megállapítjuk a korrekció értékét, mely azt a szabad szénsav mennyiséget fejezi ki mg/l-ben, mely a vizsgált víz semleges pontjának p_H-értékét 7.70-re csökkenti le. A korrekciós érték kiszámításánál azonban ilyen esetekben figyelembe kell venni, hogy a vizsgált víz változó keménysége, illetve az alkáliákhoz kötött szénsav tartalma a sósavas titrálásnál elfogyasztott n/10 sósav mennyiségének megfelelően csökkent. A kiszámított korrekciós értéket ezután összehasonlítjuk a n/10 sósavas titrálás alkalmával szabaddá tett szénsav mennyiségével. Ekkor három eset lehetséges:

1. A korrekciós érték nagyobb az elfogyott n/10 sósavnak megfelelő mg/l-re átszámított szabad szénsav mennyiségénél. Ez azt jelenti, hogy a vizsgált vízben szabad szénsav volt jelen, melyet csak ki kellett egészíteni a szabaddá tett szénsavval, hogy a 7.70 p_H-érték előálljon. A vízben jelenlévő szabad szénsavat tehát a korrekciós érték és a szabaddá tett szénsav különbsége adja meg.

2. A korrekciós érték egyenlő a szabaddá tett szénsav mennyiségével. Ez azt jelenti, hogy a vizsgált vízben szabad szénsav nincs jelen, mivel a vizsgált víz p_H-értékének 7.70-re való csökkentéséhez éppen a korrekcióként alkalmazandó szénsavmennyiségre volt szükség. Tehát ilyen esetben a vizsgált víz p_H-értékének a semleges pont p_H-értékével kell egyenlőnek lenni.

3. A korrekciós érték kisebb a szabaddá tett szénsav mennyiségénél. Ez azt jelenti, hogy a vizsgált víz p_H-értéke a semleges pont p_H-értéke felett van, tehát a víz szabályos karbonátokat is tartalmaz. Természetesen a karbonátok és hidrokarbonátok egymás mellett történő meghatározása esetében az elmondottak szintén figyelembe veendők.

Korrekciós értékeim helyességének bizonyítására még egy mód látszik alkalmasnak, a ténylegesen mért és a Tillmanns egyenletével

számított p_H -értékek alapján. Az egyenlet szerint számított p_H -értékek csak azon esetben adnak elfogadható egyezést a mért p_H -értékekkel, ha a titrálás eredményeül nyert szabad szénsavat az előzőekben közölt módon számított korrekciókkal helyesbitem. Ellenkező esetben a számított p_H -érték magasabb a mért p_H -értéknél, jelölül annak, hogy nem az összes, tényleg jelenlévő szabad szénsavat vesszük számításba.

Mindazokban a vizekben, melyekben a korrekciók befolyása jelentéktelenebb, a Tillmanns egyenletével számított p_H -értékek korrigálatlan szabad szénsavval számolva is a ténylegesen mért p_H -értékhez közel álló értékeket adnak. Ez a körülmény amellet szól, hogy az egyenlet helyesen van felállítva és ezért a kisebb szabad szénsav tartalmú vizeknél csak a szénsav korrigálása szükséges, nem pedig az egyenlet állandójának bizonyos határok között a kötött szénsav-tartalomtól függő megváltoztatása. A korrigált szabad szénsavval számított és a ténylegesen mért p_H -értékek egyezése a különböző természetes vizekben szintén a korrekciós értékeim számításának helyességét erősíti meg.

Összehasonlítva korrekció útján nyert szabad szénsav értékeimet Tillmanns eljárásával nyerhető szabad szénsav értékekkel, megállapítható, hogy Tillmanns a keményebb vizeknek 1:1 arányú hígításával, az elkövethető hibát pontosan a felére csökkentette, de a hígítás mértékével történő szorzás után az elkövetett hiba ugyanakkora maradt, mintha hígítatlan vízben történt volna a meghatározás. Ez korrekciós értékeim szerint azzal magyarázható, hogy a felhígított vizekben elkövethető hiba pontosan a hígítás mértékével arányosan csökken. Ezért Tillmanns által ajánlott hígítással nem javíthatunk a szabad szénsav meghatározás pontosságán, hanem esetleg szénsavdúsabb vizek esetében a hígításnak technikai kivitelében felmerülő nehézségei miatt még nagyobb pontatlanságot követhetünk el.

Egészen lágy, vagy hígítás által nagyon lágyvá tett vizek vizsgálata esetében a tapasztalat szerint Tillmanns eljárásával nyert eredmények kissé magasak, mivel a fenolftalein indikátor színváltozása jóval a semleges pont fölött következik be.

Az 5-nél lágyabb és a 10-nél keményebb vizektől eltekintve azonban az 1. ábra adatai szerint a Tillmanns eljárásával elkövethető hiba, ha hígítás nélkül dolgozunk, csak kisebb mértékű, mivel a fenolftalein mennyisége oly szerencsésen van megválasztva, hogy színváltozásának kezdete nagyon megközelíti a 10-nél lágyabb, de 5-nél keményebb vizek semleges pontjainak p_H -értékét. Ezért Németországban, ahol a keményebb vizek előfordulása ritkaságszámba megy, Tillmanns eljárása az előforduló esetek túlnyomó részében elfogadható pontossággal használható. Minálunk azonban, ahol a 10-nél lágyabb vizek előfordulása képezi a ritkább eseteket, Tillmanns eljárásának használata hibás eredményeket szolgáltat. Korrekciós értékeim alkalmazásával azonban helyes eredmények nyerhetők, tisztán azt kell figyelembe venni, hogy nátriumhidroxiddal történő titrálás esetén félannyi hidrokarbonát képződik, mint nátriumkarbonát használata alkalmával.

Összehasonlítva korrekciós értékeimet Winkler² korrekciós táblázatával, a párhuzam csupán abban áll fenn, hogy a kötött szénsav

emelkedésével Winkler korrekciós értékei is emelkednek, de sokkal kisebb mértékben, mint korrekciós értékeim. Az eltérésnek okát abban látom, hogy Winkler teljesen önkényesen megszabott fenolftalein mennyiséget használt a titráláshoz, melynek színváltozása nagyobb p_H -értéknél következik be, ennek megfelelően az 1. ábra értelmében a lágyabb vizeket szintén túltitrálta és ezért korrekciós értékei ezek vizsgálata esetében negatívak. Az eltérés további oka abban rejlik, hogy Winkler a kalciumhidrogénkarbonátok viselkedését azonosnak tételezte fel a nátriumhidrogénkarbonáttal — ami pedig a 2. és 3. táblázat, valamint a 2. ábra szerint nem áll fenn — és ezért korrekciós értékeit csak nátriumhidrogénkarbonátoldatokra dolgozta ki. Hiánya még korrekciós táblázatának, hogy a titrálás folyamán keletkezett nátriumhidrogénkarbonátot nem veszi kellő mértékben egyenletesen figyelembe. A táblázat nehezen használható, mivel átszámításra szorul és a felsorolt hiányok miatt nem ad helyes értékeket. Winkler eljárása szerint történő nátriumkarbonátos titrálással azonban kellő mennyiségű fenolftalein használata mellett korrekciós értékeim teljesen kielégítő mértékben javítják meg a titrálás eredményét és ezáltal a szabad szénssav meghatározásának pontosságát teljessé teszik.

A szabad szénssav pontos meghatározása a gyakorlatban nagy jelentőséggel bír, mivel a szabad szénssav teljes mennyiségének ismeretében tudjuk csak felismerni a különböző vezetett és talajvizek mész-, beton- és vas-agresszivitását, hogy ezáltal a csatorna-, gáz- és vízvezetékhalózatunkat, valamint egyéb technikai és egészségügyi berendezéseinket a víz agresszív hatásával szemben még idejében megvédhessük. Hogy a kellő időben és mértékben fel nem ismert szabad szénssav okozta korróziók mily rombolásokat és károkat idézhetnek elő, arra vonatkozóan úgy hazánkban, mint külföldön éppen a legújabb időkben számos példa tanuskodik. Ezeknek elkerülése pedig éppen a mai kényszerű anyaggazdálkodás következtében egyenesen nemzeti érdeké kell hogy váljon, ezért a szabad szénssav mennyiségének pontos meghatározása kellő nagy gonddal kell hogy megtörténjék, ami vizsgálataim szerint csakis helyes korrekciós értékek alkalmazásával érhető el.

Irodalom.

¹ *Tillmanns und Heublein*: Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs und Genusmittel 1912, **24**, 429. l. és ugyanitt 1917, **33**, 289. l.

² *Winkler L.*: Zeitschrift für analytische Chemie 1914, **53**, 476. l. és Zeitschrift angew. Chem. 1916, **29**, 335. l. és Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel 1917, **33**, 443. l.

³ *Ohlmüller—Spitta*: Untersuchung und Beurteilung des Wassers und Abwasser, 33. l., Berlin Julius Springer 1931.

⁴ Handbuch der Lebensmittel Chemie, II. rész VIII. kötet 51. l., Berlin Julius Springer 1940.

⁵ *Strohecker*: Zeitschrift für analytische Chemie 1926, **107**, 321. l. és Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel, 1936, **72**, 299. l.

⁶ *Auerbach és Pick*: Arbeiten a. D. Kaiserl. Gesundheitsamte. 1912, **28**, 243. l.

⁷ *Splittgerber A.*: Von Wasser 1934, VIII. kötet II. rész 173. l.

⁸ *Tillmanns*: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser. Wilhelm Knap Halle 1932.

Genaue Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser durch Anwendung neuer Korrektionswerte.

Diese Arbeit wird in der Zschr. f. anal. Chemie erscheinen.

Szintetikus ösztrogén anyagok.*

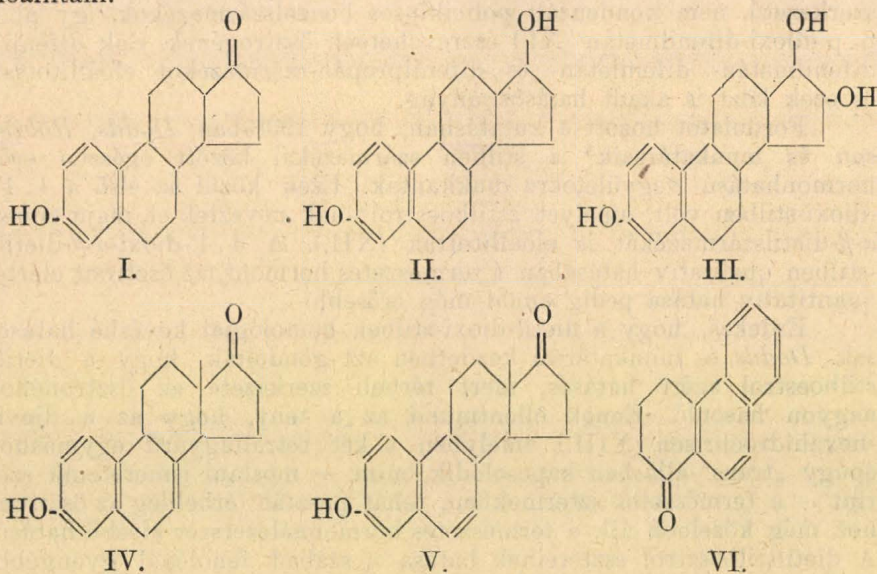
A 4.4'-dioxi- γ . δ -difenil-hexán szintézise.

Fodor Gábor-tól.

Érk. 1942. VIII. 18.

Az ösztroszt előidéző szexuálhormonok: az ösztron (I.) és származékai: az ösztradiol (II.) és ösztriol (III.), továbbá rokonvegyületei: az equilin (IV.) és equilenin (V.) a *szterinek* csoportjába tartoznak. Ezek közül eddig csak az equilenint lehetett totális szintézissel előállítani,¹ mert ennek van a legkevesebb asszimetriás szénatomja, s így a legkevesebb optikai izomérje. Szintézise mégis csak elméleti jelentőségű, mert igen sok lépésből áll. Gyakorlati szempontból ezért arra törekedtek, hogy a gyógyászati alkalmazásra más szerkezetű, könnyebben hozzáférhető és az ösztronnal azonos hatású vegyületeket találjanak.²

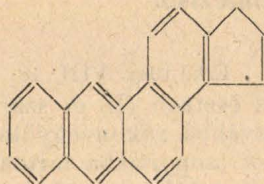
Cook és Dodds vizsgálataik során eleinte a szterinvázhoz hasonló, kondenzált gyűrűs vegyületekkel próbálkoztak,³ pl. keto-fenantrén (VI.), 5.6-ciklopenteno-1.2-benzantracén (VII.), benzpirén (VIII.) származékokkal, de ezek gyenge ösztrogén hatásúaknak bizonyultak. Az ugyancsak kondenzált gyűrűt tartalmazó 9.10-dipropil-9.10-dihidro-9.10-dioxi-1.2-5.6-dibenzantracén (IX) és egyes krizén származékok (pl. X.) elég hatásosak voltak, de ezeket nehezen lehetett előállítani.



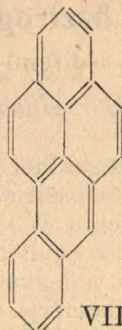
* A „Chinoïn” Gyógyszer és Vegyészeti Gyár Rt. kutatólaboratóriumában készült dolgozat.

¹ W. E. Bachmann, W. Cole, A. L. Wilds: Journ. Am. Chem. Soc. **62**, 824 (1940).

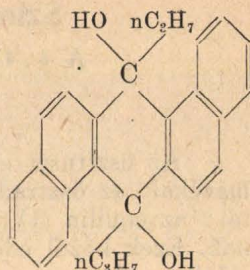
² Totális szterin szintézisek kísérletei: Kobner, Robinson: J. Chem. Soc., London; **1938**, 1994; Dane, Schmitt: A. **536**, 196 (1938); **537**, 246 (1939); Chuang: B. **72**, 949; Haberland: B. **72**, 1215 (1939); Linstead: J. chem. Soc. London, **1936**, 478 **1937**, 814; Weidlich—Meyer-Delius: B. **72**, 1991 (1939); Bachmann, Klötzl: J. Am. chem. Soc. **59**, 2207 (1937), **60**, 2204 (1938).



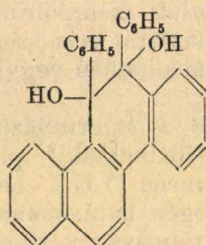
VII.



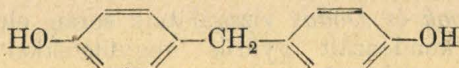
VIII.



IX.



X.



XI.

Később felismerték,⁴ hogy az említett vegyületeknél egyszerűbb szerkezetű, nem kondenzált policiklusos benzolszármazékok, így pl. a p.p'-dioxi-difenilmetán (XI.) észrevehetően ösztrogének. Sok difenil-, difenilmetán-, difeniletán- és difenilpropán-származékot előállítottak és ezek közt is akadt hatásos anyag.

Fordulatot hozott a kutatásban, hogy 1938-ban *Dodds, Robinson* és munkatársaik⁵ a stilben származékai között egészen erős hormonhatású vegyületekre bukkantak. Ezek közül az első a 4.4'-dioxi-stilben volt, amelyet „stilboestrol“-nak neveztek el, majd ennek α - β -dietilszármazékát is előállították (XII.). A 4.4'-dioxi- α - β -dietil-stilben kvalitatív hatásában a természetes hormont, az ösztront elérte, kvantitatív hatása pedig annál még erősebb.

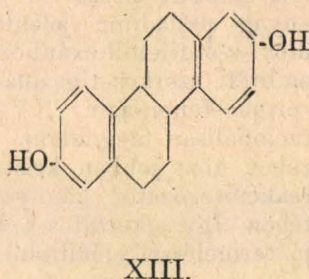
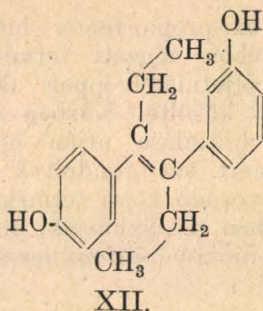
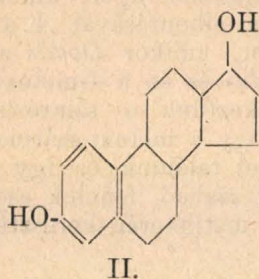
Érdekes, hogy a dietil-dioxi-stilben homológjai kevésbé hatásosak. *Dodds* és munkatársai kezdetben azt gondolták, hogy a dietil-stilboestrol azért hatásos, mert térbeli szerkezete az ösztronéhoz nagyon hasonló. Ennek ellentmond az a tény, hogy az a dioxi-hexahidrochrisen (XIII.) amelyben a két tetralingyűrű egymáshoz épügy „trans“-állásban kapcsolódik, mint — mostani ismereteink szerint — a természetes szterinekből, tehát pusztán térbelileg az ösztronhoz még közelebb áll, a természetes hormonnálerszer kisebb hatású. A dietilstilbösztrol észtereinek hatása a szabad fenolénál gyengébb, de huzamosabb ideig tartó.⁶

³ *J. W. Cook, E. C. Dodds és munkatársaik*: Proc. Roy. Soc. London. Ser. B. **114**, 272 (1934).

⁴ *E. C. Dodds, W. Lawson*: Proc. Roy. Soc. London. Ser. B. **125**, 222 (1938).

⁵ *E. C. Dodds, L. Golberg, W. Lawson, Sir R. Robinson*: Nature (London) **141**, 247 (1938).

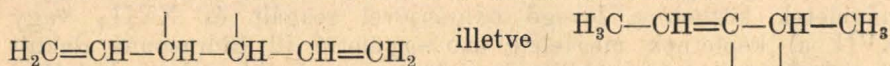
⁶ *Dodds, Golberg, Lawson, Sir Robinson*: Proc. Roy. Soc. London. **127**, 140 (1938).



A további vizsgálatok során *Dodds*⁷ és *Wessely*⁸ felismerte, hogy a dietilstilbösztrol molekulájában levő alifás kettőskötésnek a

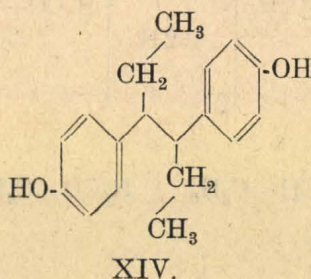
hatás szempontjából nincs jelentősége. Ha pl. $\text{CH}=\text{CH}$, aztán $\text{>C}=\text{C}<$ csoportokkal cserélték ki, a hatás nem változott nagyság-

rendben. A kettőskötés eltolódása az alifás láncokban:



sem változtat lényegesen a vegyületek hatásán.

A dietilstilbösztrol felfedezése előtt *Dodds* az anethol demetilálása útján a gyenge ösztrogén p-anol mellett kismennyiségű de erős hatású fenol-jellemű anyagot kapott,⁹ amelyet nem lehetett kristályosítani. Eleinte anol-polimérnek tekintették, később⁷ sikerült a metiléterét kristályosan nyerni, majd ebből a szabad fenolt is kristályos állapotban előállítani. Kiderült, hogy a dietilstilbösztrol α,β -dihidroszármazéka, racionális nevén 4.4'-dioxi- γ,δ -difenilhexán (XIV.), hatása a dietilstilbösztrolt némely tekintetben felül is múlja.



A *Chinoin*-gyár kutatólaboratóriumában többen foglalkoztunk ösztrogén anyagok* előállítására irányuló kísérletekkel. *Bretschneider*-

⁷ *R. Campbell, E. C. Dodds, W. Lawson*, *Nature* (London) **142**, 1121 (1938. dec. 12.)

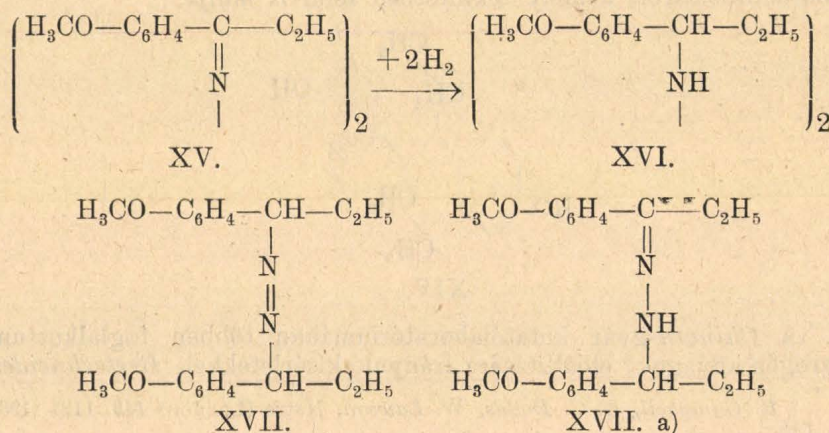
⁸ *E. Kerschbaum, A. Kleedorfer, F. Prillinger, F. v. Wessely, E. Zajic*: *Naturwiss.* **27**, 131 (1939).

⁹ *E. C. Dodds, W. Lawson*, *Nature* (London) **139**, 627 (1937).

* A dietilstilbösztrol előállítására irányuló kísérletekről lásd *Földi, Demjén*: *B.* **74**, 930 (1941) és *E. Péteri*: *J. chem. Soc. London*. **1940**, 833.

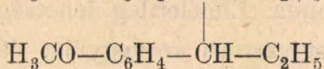
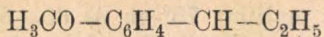
nek sikerült először a 4-oxi-propio-fenon hidrálásánál nyert amorf anyag palladium jelenlétében végzett termikus elbontásával 4.4'-dioxi- γ - δ -difenilhexánhoz eljutnia¹⁰ éppen akkor, amikor *Dodds* az említett szerkezetigazolást⁷ közölte. Közben *Földi* és én a 4-metoxi-propio-fenon-azin (XV.) hidrálása útján igyekeztünk a szintézist racionálisan megoldani, mert azt gondoltuk, hogy a metoxi-származékok közt jobban kristályosodó közti termékeket találunk és így a reakciósorozatot könnyebben tisztázhatjuk, mint szabad fenolok esetében. Így sikerült a 4.4'-dioxi- γ - δ -difenilhexánt metiléterén keresztül jó termeléssel előállítani.¹¹

A 4-metoxi-propiofenon-azin (XV.) alkoholos szuszpenzióban (katalizátor: palladiumos szén) hidrogénezve, könnyen főlvesz két mol. hidrogént. Az így keletkezett hidrazo-vegyületet (XVI.) eddig nem sikerült kristályos állapotban megkapni. A katalizátortól megszűrt oldat gyengén lúgos kémhatású lakmuszra. Bepárlással részben kristályos, részben olajos maradékhoz jutunk, amely hevítésre, heves gázfejlődéssel 4.4'-dimetoxi- γ - δ -difenilhexánná alakult. (XVIII.) A hidrálás terméke tehát oxidatív agensek nélkül is termolabilis volt, valószínűleg azért, mert a hidrálásnál keletkezett XVI. az egyes műveletek közben a levegő oxigénjével reagált és XVII., vagy XVII. a) képletnek megfelelő azovegyületté, ill. hidrazonná alakult át, amely már termolabilis. Igazolta ezt az is, hogy ha a hidrálási nyers termékhez étert adunk, 75–77°-on olvadó, egységesnek látszó kristályos terméket kapunk, amely az elemzés adatai szerint a $C_{20}H_{26}O_2N_2$ képletnek felel meg, tehát a kiindulási anyagnál két atom hidrogénnel gazdagabb. Erről a vegyületről és később az anyalúgijából nyert 60–65°-on olvadó, ugyanolyan összegképletnek megfelelő kristályos termékről kiderült, hogy a termikus bomlékonyság hordozója. 120°-on nitrogéngáz fejlődése közben mindkettő termikusan elbomlik és közben 4.4'-dimetoxi- γ - δ -difenilhexán keletkezik.



¹⁰ Magy. szab. bej. 1938. XII. 24., lásd továbbá: *H. Bretschneider, A. de Jonge és M. Ajtai*, Ber. 74, (1941).

¹¹ Magy. szab. bej. 1939. I. 3., lásd továbbá: *Z. Földi és G. v. Fodor*, Ber. 74, 589 (1941).



XVIII.

A 4-metoxi-propiofenon hidrálási termékét kb. 80 %-ban a termolabilis vegyületekké úgy alakítottuk, hogy az olajos bepárlási maradékot nagy felületre kiterítve, levegő hatásának tettük ki. Pár nap alatt az egész kristálytömeggé dermedt, amelyből a még olajos részeket methanollal kiáztattuk, a methanolt bepároltuk, s a maradékot levegőn újból állni hagytuk. Ezt a műveletet többször megismételtük. A levegő oxigénjét hidrogénperoxiddal is pótolhatjuk, *Ajtai* pedig ugyanebben a laboratóriumban a dehidrogénezést rázókazsában, réz-szulfát katalizátorral hajtotta végre.

Az így nyert termolabilis vegyületek hevítésre néha explóziószerűen elbomlanak. A termelt nitrogén mennyisége megfelel az elméletnek. A reakcióelegyből metanol segítségével két kristályos vegyület különíthető el: 1. a rosszul oldódó, 144°-on olvadó 4.4'-dimethoxi- γ . δ -difenilhexán⁷ és 2. a metanolban jól oldódó, nehezebben kristályosodó, 55°-on olvadó 4.4'-dimetoxi- γ . δ -difenilhexán. Ez az izomér módosulat vizsgálataink idejében még nem volt ismeretes, azóta *Wessely*¹² más úton is előállította. A két sztereomér dimetiléter együttes mennyisége az elméletileg várt mennyiség 80 %-a. A 144°-on olvadó dimetiléter demetilálással a 186°-on olvadó 4.4'-dioxi-difenilhexánná alakult,⁷ míg az 55°-on olvadó módosulattól egy 126°-on olvadó, akkor még ismeretlen, azóta előállított¹³ 4.4'-dioxi- γ . δ -difenilhexán képződött. *Wessely*¹³ megállapította, hogy a magasabban olvadó a mesoid alak, míg az alacsonyabban olvadó vegyületet sikerült két antipóddá szétválasztani, tehát ez a racemes alak. Ebből következik, hogy a metiléterek között ugyanez a viszony áll fent. A dietilstilbésztról hidrálással teljes mennyiségében a racemes dioxi-difenilhexánná alakul.¹³ Hasonlóképen *Demjén* a Chinoín laboratóriumában a stilbésztról-dimetiléter hidrálásával az alacsonyabban olvadó, tehát a racemes dimetoxi-difenilhexánt nyerte. Ha „cis” hidrogénfelvételt tételezünk fel,¹⁴ akkor a racemoid alak csakis a trans-etilén származékból keletkezhett, így a dietilstilbésztról csaknem bizonyosan trans-stilben származék.

A termolabilis vegyületek elbontása nagyobb mennyiségben célszerűen végezhető hígítószerben, erre a célra forráspontja és oldóképessége miatt anizolt használtunk.

A 4.4'-dimetoxi- γ . δ -difenilhexán demetilálását mind abszolút vízmentes metilalkoholos kálilúggal, mind pedig jécecet és tömény vizmes brómhidrogénsav elegyével légköri nyomáson sikerült elvégeznünk. Mindkét módszerrel csaknem elméleti mennyiségű szabad fenolhoz jutottunk el.

¹² F. v. *Wessely* és *Welleba*: Naturwiss. 28, 780 (1940).

¹³ F. v. *Wessely* és *Kleedorfer*: Naturwiss. 27, 567 (1939).

¹⁴ H. *Ott*: B. 61, 2124 (1928).

Kérdéses volt az említett 75^o-on és 60—65^o-on olvadó két izomér azindihidrid viszonya. Elméletileg lehetséges:

1. a XVII. képlet szerinti azovegyület és a XVII. a) képletű hidrazon között strukturizoméria,

2. a XVII. képletű azovegyület két módosulata között fellépő cis-trans sztereozoméria¹⁵

$$\begin{array}{ccc} \text{R} & \text{N}=\text{N} & \text{R} \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & \text{R} & \end{array} \quad \text{és} \quad \begin{array}{ccc} & \text{N}=\text{N} & \text{R} \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ \text{R} & & \end{array} \quad \text{végül}$$

3. az azovegyület mezoid és racemes alakja között optikai izoméria.

Vizsgálataink erre a kérdésre nem adtak határozott választ, néhány kísérleti adatunk alapján azonban inkább a 2. vagy 3. alatti izoméria valamelyik alakját kell feltételeznünk.

a) Termikus bontásnál mindkét vegyület egyforma behatásra, ugyanazon a hőmérsékleten bomlik és egyenlő arányban ugyanazt a két dimethoxi-difenilhexánt adja. Nem valószínű, hogy a szimmetriás szerkezetű XVII. és az asszimmetriás XVII. a) teljesen egyformán viselkedjék. Az irodalomból ismeretes hasonló izomérpár: ω -azo-toluol és benzyl-benzal-hidrazin ugyanis eltérően viselkedik. Az azovegyület hevítéskor nitrogén fejlődése közben hevesen elbomlik és csaknem teljes mennyisége dibenzillé alakul.¹⁶ A hidrazon ezzel szemben hevítéskor gyenge gázfejlődés közben bomlik s a reakció termékei közül csak a stilbent lehetett kristályos állapotban nyerni.¹⁷

b) Egyik vegyületünk sem reagált p-nitro-benzol-diazonium-chloriddal, noha a XVII. a) típusú hidrazonok ezzel az agenssel diazo-hidrazid-típusú festékekké kopulálnak.¹⁸

c) A struktur-izomeria esetét látszólag támogatja Thielenek¹⁶ az a megfigyelése, hogy az azovegyületek sav, vagy lúg hatására hidrazonokká izomerizálódnak. A mi vegyületeink ugyanilyen hatásra változatlan kiindulási anyagot szolgáltattak.

Ezek szerint a XVII. képlet valószínűbb. Lehetséges, hogy a kérdés fizikai módszerekkel könnyebben eldönthető.*

Kísérleti rész.

4-metoxi-propiofenon-azin.

82 g 4-metoxi-propiofenont 100 cm³ langyos etilalkoholban feloldunk és 15 cm³ hidrazin-hidrátot, majd 20 cm³ jégcetet hozzáadunk. Az elegy magától fölmelegszik és azonnal sárga kristályok válnak ki. Rövid ideig melegítjük vízfürdön, majd lehűtjük, a kris-

¹⁵ Azovegyületek cis-trans izomériájára vonatkozólag lásd *G. S. Hartley*: *Nature* **140**, 281 (1937); *J. chem. Soc. London* **1938**, 633; *A. H. Cook*: *J. chem. Soc. London* **1938**, 876; *K. v. Auwers*: *B.* **71**, 611 (1938); *J. M. Robertson*: *J. chem. Soc. London* **1939**, 232.

¹⁶ *Thiele*: *A.* **376**, 265 (1910).

¹⁷ *A. Wohl, C. Oesterlin*: *B.* **33**, 2738.

¹⁸ *Wohl, Schiff*: *B.* **33**, 2758 (1900).

* Időközben sikerült a kérdést spektroszkópiai úton eldöntenünk. V. ö. *Fodor és Szarvas*, *Ber. d. D. Chem. Ges.* **76**. sajtó alatt levő közleményével.

tályokat leszűrjük, 96%-os alkohollal mossuk. 81 g 134°-on olvadó azint nyerünk: ez megfelel az elméletnek.

0.143 g anyag: 10.6 cm³ N (20°, 757 mm)

C₂₀H₂₆O₂N₂. Szám. N: 8.64%, Tal. N: 8.6%

4-metoxi-propiofenon-azin hidrálása.

a) 5 g 134°-on olvadó ketazint 100 cm³ 96%-os etilalkoholban szobahőfokon feliszapolunk és palladiumos csontszén jelenlétében hidrogénáramban rázunk. 100 perc alatt 835 cm³ hidrogént vesz föl. A reakció végén az oldat egynemű, a katalizátortól megszűrjük, aztán bepároljuk. A maradék 4.1 g részben kristály, részben olaj. Éterben feloldódik, de csakhamar kristályosodás indul meg. 0.6 g 67—71°-on olvadó kristály válik ki. Alkoholból átkristályosítva, op.: 75—77°. A tiszta termék elemzése:

3.635 mg anyag: 9.720 mg CO₂, 2.615 mg H₂O

6.420 mg anyag: 0.49392 cm³ N (22°, 754 mm)

C₂₀H₂₆O₂N₂. Szám. C: 73.57%, H: 8.03%, N: 8.59%

Tal. C: 72.93%, H: 8.05%, N: 8.53%

0.220 g 75—77°-on olvadó terméket nagy vákuumban 120°-ra melegítünk, gázfejlődés közben lassú desztillálás indul meg. 0.100 g 140°-on olvadó dimetoxi-γ-δ-difenilhexánt nyerünk.

A fenti kristályos termék anyalúgjaból, bepárlás és desztilláció útján a következő párlatokat nyerjük. 0.01 mm nyomás alatt

75—90° külső hőmérsékleten olaj desztillál,

95—130°-on heves gázfejlődés, 1.8 g súlyú párlat, jórésze megdermed. Kloroformból kristályosítva, majd mégegyszer metanolból átoldva, 144°-on olvadó fehér kristálytűket nyerünk.

4.467, 4.811 mg anyag: 12.790, 13.755 mg CO₂, 3.320, 3.647 mg H₂O

C₂₀H₂₆O₂. Szám. C: 80.50%, H: 8.70%

Tal. C: 78.08%, H: 8.32%

C: 77.07%, H: 8.48%

Ez a termék azonos *Dodds és munkatársai*⁷ 4.4'-dimetoxi-γ-δ-difenilhexánjával, amelyről ma már tudjuk, hogy a mezo-alak.¹³ Abszolút vízmentes metanolos kálilúggal demetilálva, a 186°-on olvadó 4.4'-dioxi-γ-δ-difenilhexánná⁷ alakul.

b) 5 g ketazint 100 cm³ alkoholban 1.3 cm³ jégecet és 3.5 g palladium jelenlétében hidrálunk. 640 cm³ hidrogént nyelt el. A bepárlási maradék súlya 3.7 g és néhány nap alatt teljesen megkristályosodik. Metanolból kristályosítjuk. Op.: 75°.

0.1452 g anyag: 11.1 cm³ N (21.5°, 754 mm)

Szám. N: 8.59%, Tal. N: 8.80%

A termék hevítésre dimetoxi-difenilhexánná alakul, op.: 141—142°.

A nyers hidrálási termék dehidrálása.

2160 g 4-metoxi-propiofenon-azint alkoholban meghidrálunk, a palladiumtól megszűrjük, bepároljuk, a 2286 g súlyú maradékot tálcán, kb. 1 m² felületen kiterítjük és két napig a levegőn állni hagyjuk. Ezalatt a tömeg jórésze megdermed. 1000 cm³ jéghideg metanollal eldolgozva, leszűrjük, mintegy félliter metanollal kimossuk, a csapadéksúly vákuumban 30⁰-on történt szárítás után 884 g. Op.: 59—68⁰. Dermedési pontja: 51⁰.

0.1803 g anyag: 0.4839 g CO₂, 0.1309 g H₂O

0.0994 g anyag: 8.2 cm³ N (22⁰, 758 mm)

C₂₀H₂₆O₂N₂. Szám. C: 73.57 %, H: 8.03 %, N: 8.59 %

Tal. C: 73.20 %, H: 8.12 %, N: 9.50 %

Az anyalúgot bepároljuk, a maradékot további két napig levegőre kiteszük és mint fent, földolgozzuk. 526 g 58—65⁰-ig olvadó szintelen kristályt nyerünk. Dermedési pontja 50⁰.

0.1848 g anyag: 0.4965 g CO₂, 0.1389 g H₂O

0.1240 g anyag: 9.8 cm³ N (22⁰, 758 mm)

C₂₀H₂₆O₂N₂. Szám. C: 73.57 %, H: 8.03 %, N: 8.59 %

Tal. C: 73.30 %, H: 8.40 %, N: 9.10 %

Az anyalúgot ismét bepároljuk. Két napi állás után nyert maradék az előző módon földolgozva 224.5 g szintelen, 58—65⁰-on olvadó kristályt adott. Összesen 1634 g dihidrid elegyet kapunk, ez az elméleti mennyiségnek 71 %-a.

E kristályelegy frakcionált kristályosítással eredeti mennyiségének kb. egyötöd részében egy 75—77⁰-on olvadó egységes terméket eredményez, míg az anyalúgából más kristályalaku 58—65⁰-on olvadó kristálygenerációkat nyerünk.

A) Op.: 75—77⁰.

5.747 mg anyag: 15.435 mg CO₂, 4.165 mg H₂O

4.235 mg anyag: 0.31262 cm³ N (19⁰, 764 mm)

B) Op.: 58—65⁰.

5.132 mg anyag: 13.795 mg CO₂, 3.630 mg H₂O

4.075 mg anyag: 0.30282 cm³ N (20⁰, 767 mm)

C₂₀H₂₆O₂N₂. Szám. C: 73.57 %, H: 8.03 %, N: 8.59 %

A) Tal. C: 73.28 %, H: 8.11 %, N: 8.67 %

B) Tal. C: 73.31 %, H: 7.92 %, N: 8.73 %

Hevítésre mindkét frakció a két optikailag izomér 4.4'-dimetoxi-γ.δ-difenilhexánná alakul. E két izomér mennyiségének aránya 1:1-hez.

Az 58—65⁰ közt olvadó dihidrid hidrálása.

1.7 g-ot 50 cm³ 96 %-os alkoholban feloldunk és 0.1 g Pd-os csontszén jelenlétében hidrogénnel telítünk. Összesen 56 cm³ hidrogént vesz föl, az elméleti 1 mol = 78 cm³ helyett. A szűrés és be-

párlás útján nyert olaj lakmuszra határozottan lúgos kémhatású. 20 cm³ éterben feloldjuk. 15 cm³ 2n sósavval rázogatva oldjuk, a vizes oldatot meglúgosítjuk, kiétezzük, s így 0.23 g erősen bázisos olajat nyerünk, amely a Fehling-oldatot melegen azonnal redukálja. Kristályos állapotban nem sikerült ezt a valószínűleg XVI. képletű vegyületet nyernünk.

4-metoxi-propiofenon-azin hidrálásánál nyert nyers termék termikus elbontása.

10 g nyers terméket, mely csak kis részben kristályos, gömbömbikban 120°-ra melegítünk. Ekkor megindul a bomlás, az elegy melegszik (kb. 180°-ig!). A részben kristályos maradékot átkristályosítva, 2.3 g 144°-on olvadó 4.4'-dimetoxi- γ . δ -difenilhexánt nyerünk.

„Azindihidrid“-elegy elbontása.

1. 0.5 g dihidridet azotométerrel összekötött gömbömbikban óvatosan melegítettünk. 120°-on elbomlik az anyag, a fejlődött N 35 cm³ volt. A lombikban levő anyag-súlya: 0.45 g.

2. 5 g dihidridet elbontunk, a maradékot metanolból kikristályosítjuk. 1.25 g 142°-on olvadó kristály. Az anyalúgból pár csepp víz hozzáadására olaj válik ki, amely lassan megdermed. 1.05 g. Op.: 58—80°. Metanolból történt többszöri kristályosítás után az op. 54.5—55°. A termék N-t nem tartalmaz.

0.1738 mg anyag: 0.5094 g CO₂, 0.1360 g H₂O

4.927 mg anyag: 6.15 cm³ n/30 Na₂S₂O₃

1.005 mg anyag: 10.275 mg kámforban oldva = 15.00°.

C₂₀H₂₆O₂. Szám. C: 80.50 %, H: 8.80 %, OCH₃: 20.80 %.
Molekulasúly: 298.

Tal. C: 79.94 %, H: 8.76 %, OCH₃: 21.46 %.
Molekulasúly: 260.

A termék tehát izomérje a 144°-on olvadó dimetoxi-difenilhexánnak.

Demetilálással az akkoriban még ismeretlen, 126—128°-on olvadó dimetoxi-difenilhexánná alakult. Ugyanez az 155°-on olvadó dimetil-éter nyerhető a dietilstilboestrol hidrálása útján is.

3. 35 g 58—65°-on olvadó dihidridet a leírt módon elbontunk. A maradék 30 g. Ez, metanollal eldolgozva, 12.35 g 142—144°-on olvadó dimetoxi-difenilhexánhoz vezet. Az anyalúgból vízre 11.9 g, majd ennek anyalúgjából 0.3 g 50—55°-on olvadó racemes dimetoxi-difenilhexán válik ki.

4. 100 g 58—65°-on olvadó dihidridet 100 g anizolban feloldunk és az oldatot 2 literes, hűtővel és cseppentő tölcserrel ellátott gömbömbikban fürdővel 120°-ra melegítjük. Azonnal gáz fejlődik, az elegy annyira felmelegszik, hogy az anizol forrni kezd. Amint a gázfejlődés meglassult, 324 g dihidrid és ugyanannyi anizol elegyét hozzácsepegtetjük, végül egy órát forraljuk. Az anizol zömét 1 mm-es vákuumban ledestilláljuk, a kristályos maradék 465 g. 250 cm³

metanollal felforraljuk, leszűrjük. 195 g 118—128°-on olvadó dimetilétert kapunk. Az anyalúgból lehűtésre 76 g 54—55°-on olvadó dimetiléter válik ki. A 118—128°-on olvadó részletet 500, majd 300 cm³ meleg metanollal kifőzve, 150 g tiszta, 144°-on olvadó mezo-dimetoxi-difenilhexánt kapunk. A metanol-anyalúgból bepárlás útján még 18 g alacsonyan olvadó — racem — metilétert nyerünk.

4. 4'-dimetoxi- γ . δ -difenilhexán demetilálása.

1. 0.5 g 144°-on olvadó 4. 4'-dimetoxi- γ . δ -difenilhexánt 5 cm³ 30 tf°-os absz. metanos kálilúgban feliszapolunk és acélbombában négy órán át 200°-on tartunk. A bomba tartalmát lehűlés után 25 cm³ vízzel kilúgoztuk, majd 3 cm³ ecetsavval megsavanyítva kiétereztük. Az étermaradék 0.40 g fehér kristálypor, op.: 182—186°. A keverék olvadáspont Bretschneider-féle mezoid dioxi-difenilhexánnal nem adott depressziót.

2. 0.5 g 55°-on olvadó racemoid 4. 4'-dimetoxi- γ . δ -difenilhexánt 5 cm 30 % os absz. metanos kálilúgban feliszapolunk és acélbombában négy órán át 200°-ra melegítjük. A lúgos oldatot vízzel hígítjuk, ecetsavval megsavanyítjuk, kiéterezzük és az éteres maradékot a higanygőz-szivattyú vákuumában kb. 140—164° légfürdő hőmérsékleten desztilláljuk. 0.45 g gyengén sárgás színű olaj desztillált át, amely vizes metilalkoholból kristályosan kiválik. 0.35 g 122—128°-on olvadó dioxi-difenilhexánt kapunk.

3. 5 g mezoid, 144°-on olvadó dimetilétert 40 cm³ jégcetben és 40 cm³ tömény vizes brómhidrogénsavban 2 1/2 órán át visszafolyós hűtővel ellátott lombikban főzünk. Ezalatt az anyag teljesen feloldódik. Lehűléskor a reakcióelegy megdermed, vízzel hígítjuk, eldolgozzuk, lehűtjük és leszívjuk. Az anyalúgot kiéterezzük, az éteres oldatot vízzel, majd bikarbonát-oldattal mossuk. Ebben az éteres oldatban vesszük föl a leszűrt kristályokat, bikarbonát-oldattal ismét kimossuk, megszáritjuk. A bepárláskor kapunk 4.8 g fenolt, melynek olvadáspontja 181—183°. Ha kloroformmal kifőzzük és hidegen szűrjük, az olvadáspont 184°-ra emelkedik.

4. 0.5 g racemes metiléterből (op.: 55°) a fenti eljárás révén az éter bepárolása után 0.5 g maradékot kapunk, amely 158—164°/0.1 mm-en desztillál. Ekkor 0.4 g azonnal megdermedő olajat nyerünk, amely vizes metanolból átkristályosítva, 0.3 g szabad fenolt ad. Op.: 107—114°. Vizes metanolból tovább kristályosítva, op.: 126°.

Über synthetische Östrogene.

Eingangs werden die natürlichen und die synthetischen östrogenen Wirkstoffe zusammenfassend besprochen. Ferner wurde eine Synthese des Hexoestrols, über seinen Methylaether, vom 4-Methoxy-propiofenon-azin ausgehend beschrieben und die Struktur von zwei isomeren Stoffen C₂₀H₂₆O₂N, diskutiert. Die Azoformel wird auf Grund einiger experimenteller Tatsachen für wahrscheinlicher gehalten. [Vgl. Z. Földi u. G. v. Fodor, Ber. 74, 589 (1941).]

Önötvozetek sósavas feltárása és az ön jodometriás meghatározása.

Hertelendi László-tól.

Érk. 1942. VI. 26.

Az ön ötvözeteiben az önmeghatározásra gyorsasága és egyszerűsége miatt kiterjedten alkalmazott eljárás a jodometriás titrálás (*Ibbotson* és *Brearley*,¹ *Nágel*,² *Incze*,³ *Finotti*⁴ stb.). Feloldás után a zavaró elemeket: As, Bi, Ce, Cu, Ge, Mo, Sb, Ti, V, W (*van Tongeren*⁵) elválasztják, ha olyan mennyiségben vannak jelen amely már zavar, majd vassal (*ferrum reductum*), horgannyal, alumíniummal, nikkellel, kadmiummal, ólommal vagy hipofoszforsavval (*Evans*⁶) az ónt ön(2)kloriddá redukálják, azután, hogy a redukált ónt a levegő oxigénje ne oxidálja, széndioxid áramban lehűtik és jóoldattal titrálják. A széndioxidot legegyszerűbb a titrálandó oldatba dobott márványdarabkákból fejleszteni (*Kolthoff*⁷). A jodometriás titrálást az ólom nem zavarja; kis mennyiségű réz sem (*Nágel*⁸); kis mennyiségű antimon jelenléte kedvező (*Kolthoff*⁹) és csak akkor zavar, ha az ön antimon aránya 1:3 fölött van (*Hegedűs*¹⁰). Miután sok technikai fontosságú ötvözet (csapágyszemek, lágyforraszkok, betűfémek, stb.) eleget tesz e feltételeknek, az ezekben való önmeghatározásra elválasztás nélkül alkalmazható a jodometriás titrálás. Az önötvozetek feltárására szolgáló módszerek (salétromsavas, „Freiburgi“-módszer, klórgázban való feltárás, stb.¹¹) hosszú és nehézkes eljárások s így az ön egyszerű titrimetriás meghatározását hosszadalmas feltárás előzi meg. Ha a feltárást sósavban el lehetne végezni, akkor a legtöbb technikai fontosságú önötvozeti önmeghatározása rendkívül leegyszerűsödne, mert egyszerű oldás után, a legtöbb esetben elválasztás nélkül elvégezhető volna a jodometriás titrálás. Sósavban azonban az önötvozetek oxidálószer (KClO_3 , H_2O_2) adagolása nélkül és hidegen általában nagyon lassan oldódnak; oxidálással és forrással az oldás kielégítően gyors ugyan, de ilyenkor az ön(4)klorid illékonyasága miatt önveszteség következhet be (*Finotti*,¹² *Schwartz*,¹³ *van Tongeren*¹⁴), úgyhogy ez a módszer csak közelítő pontosságú eredményeket szolgáltat. Ennek a dolgozatnak a célja a sósavas és oxidálószerrel való feltáráskor bekövetkező veszteség tanulmányozása és kiküszöbölése.

¹ *Ibbotson* és *Brearley*: *Chemical News* **84**, 167 (1901).

² *Nágel*: *Chem. Ztg.* **46**, 698 (1922).

³ *Incze*: *Chem. Ztg.* **46**, 994 (1922).

⁴ *Finotti*: *Chem. Ztg.* **46**, 1082 (1922).

⁵ *van Tongeren*: *Chemisch Weekblad* **37**, 654 (1940).

⁶ *Evans*: *The Analyst* **56**, 171 (1931).

⁷ *Kolthoff*: *Zeitschrift f. anal. Chemie* **60**, 452 (1921).

⁸ *Nágel* l. c.

⁹ *Kolthoff* l. c.

¹⁰ *Hegedűs*: *Zeitschrift f. anal. Chemie* **114**, 200 (1938).

¹¹ *H. Biltz*, *W. Biltz*: *Ausführung quantitativer Analysen* **286**. o. (Leipzig 1940, 3. kiadás).

¹² *Finotti* l. c.

¹³ *Schwartz*: *Zeitschrift f. anal. Chemie* **102**, 120 (1935).

¹⁴ *van Tongeren* l. c.

A sósav és oxidálószerrel való oldáskor bekövetkező veszteség.

0.2 g finomra reszelt pro analysi ónt szélesszájú állólombikban tömény sósavban hidegen feloldtam (a tiszta ón eltérően az ötvözetektől tömény hideg sósavban is elég gyorsan oldódik), azután telített káliumklorátoldattal oxidáltam és különböző ideig forraltam. Forralás közben negyedóránként még 2 cm³ telített káliumklorátoldatot adtam hozzá. A lombikokat nem fedtem le és az elpárolgott sósavat időnként pótoltam. Forralás után nikkeldrótból készült spirálissal 45 percig enyhén forralva redukáltam, majd márványdarabkák bedobásával fejlesztett széndioxid áramban lehűtöttem és n/10 jóddoldattal titráltam. Egy mintát a feloldás után forralás és oxidálás nélkül redukáltam és titráltam. Az ón(4)klorid illékonysága miatt bekövetkezett ónvesztéséget az 1. táblázat mutatja.

1. táblázat.

Az ón(4)-klorid forralásakor bekövetkező veszteség.

A forralás tartama	Fogyasztott n/10 jóddoldat cm ³	A jódfogyasztás csökkenése
forralás nélkül	32.85	—
1 óra	32.64	0.64 %
2 „	32.44	1.25 „
3 „	32.32	1.64 „
4 „	32.20	1.98 „
5 „	32.05	2.44 „

Az 1. táblázat szerint az ónvesztés a forralás idejével nő. Az ötvözetek oldási ideje — tehát az oldáskor bekövetkező veszteség — a szemcsenagyságtól és az összetételtől függ. A 2. táblázat mutatja a tiszta ón és néhány óntötvözet 0.2 g súlyú, különböző szemcsenagyságú mintájának oldási idejét tömény sósavban forralva, ötpercenként két köbcentiméter telített káliumklorátoldat adagolásával.

2. táblázat.

0.2 g tiszta ón és néhány óntötvözet különböző szemcsenagyságú mintájának oldási ideje.

Összetétel Sn% Sb% Pb% Cu%	S z e m c s e n a g y s á g		
	Egy szemcse	Reszelék	Finom reszelék
pro analysi ón	3—3.5 óra	20—25 perc	5—10 perc
75 10 10 5	2—2.5 „	20—30 „	20—25 „
52 13 31 4	2.5—3 „	40—50 „	30—40 „
14 13 70 3	3.5—4 „	50—60 „	30—40 „
50 — 50 —	2.5—3 „	40—50 „	30—40 „
30 — 70 —	3—3.5 „	50—60 „	35—45 „
20 20 60 —	3—3.5 „	50—60 „	40—50 „

A 2. táblázat szerint még az igen finom szemcsenagyságú minta oldási ideje is olyan nagy, hogy a veszteség jelentékeny. Az 1. tábl-

lázat szerint félórai forralás az eredmény 0·3 0/0-os csökkenését okozhatja s ezt az időt még a finom szemcsenagyságú minta is eléri, sőt meghaladja. Minél kisebb a szemcsenagyság, annál kisebb a feloldáskor keletkező veszteség.

Másik hiba adódik abból, hogy a különböző összetételű ötvözetek és a tiszta ón oldási ideje még azonos szemcsenagyság mellett is eltérő. A faktor beállítása ugyanis rendszerint pro analysi ónra történik a többi meghatározással teljesen azonos módon. Csakhogy a tiszta ón különben azonos szemcsenagyság mellett is rövidebb idő alatt oldódik, mint az ötvözetek és így a veszteség a faktor beállítására szolgáló tiszta ón oldáskor kisebb mint a vizsgálandó ötvözet oldáskor.

Az oldáskor bekövetkező veszteség nagymértékben függ az oxidálószer adagolásának mikéntjétől, a forralás intenzitásától és az oldóedény alakjától. Ha állandó oxidálószerfeleslegben, heves forralással és kicsiny edényben oldunk, akkor a veszteség nagyobb, mintha kevés oxidálószer adagolással óvatos forralással és nagy edényben oldunk. Az ónveszteség az elpárolgott folyadék mennyiségétől függ és attól, hogy a párolgáskor az ón 4 vagy 2 értékű alakjában volt-e jelen. Ha időnként csak annyi oxidálószer adunk, hogy pár másodpercig legyen feleslegben s azután újra kétértékű alakjában legyen jelen az ón (amíg feloldatlan fém van jelen, addig az oldat gyorsan redukálódik), akkor a veszteség kicsi. A 3. táblázat mutatja a tiszta ón és néhány ónötvözet 0·2 g-nyi finom reszelékének különböző módon történt oldás után való titrálási eredményét.

3. táblázat.

Ón és néhány ónötvözet 0·2 g-jának különböző módon való feloldás utáni jódfogyasztása.

A vizsgált minta	A z o l d á s		
	kicsi edényben, erős forralással, állandó KClO_3 feleslegben	nagy edényben, enyhe forralással, kevés KClO_3 adagolással	csak melegítéssel, igen kevés KClO_3 hozzáadással
	fogyott n/10 jóddoldat cm^3		
pro analysi ón	Különböző eredmények, a forralás erőssége és az oxidálószer mennyisége szerint.	32·85	32·90
1. ötvözet		30·78	30·80
2. ötvözet		30·40	30·47
3. ötvözet		26·80	26·88
4. ötvözet		25·40	25·49
5. ötvözet		6·80	6·78

A veszteség csökkentése és kiküszöbölése.

Miután az ónveszteség az oldás idejétől (1. táblázat) és mikéntjétől (2. táblázat) függ, az elemzendő ötvözetből minél finomabb szemcsenagyságú mintát kell készíteni s minél kevesebb oxidálószerrel és enyhe forralással kell oldani. A 3. táblázat szerint a finomszemcséjű minta óvatos oldáskor csak igen kicsi a veszteség, úgyhogy közelítő pontossággal elérésére ez a módszer kielégítő. Lényeges tehát, hogy a

minta minél finomabb szemcséjű legyen s ha az elemzésre szolgáló minta durva szemcséjű, akkor óvatosan össze kell olvasztani s finom reszelővel minél kisebb szemcsenagyságú reszeléket kell készíteni.

A sósavas feltáráskor az ónvesztéséget teljesen elkerülhetjük, ha a feloldáshoz híg sósavat használunk és elillanását visszafolyó-hűtővel megakadályozzuk. A 18%-os körüli töménységű sósavban oxidálószer adagolásával 1 óra alatt csaknem minden ón-ólom-antimon-réz ötvözet 0.2 g súlyú finom reszeléke feloldódik s a visszafolyó-hűtő megakadályozza az oldófolyadék és az ón(4)klorid elpárolgását. Kevés sósavgáz elillan ugyan, de ónvesztés nem következik be.

0.2 g pro analysi ón finom reszelékét becsiszolt visszafolyó-hűtővel ellátott lombikban káliumklorátadagolással 18%-os sósavban feloldtam s oldódás után különböző hosszú ideig forraltam, negyed-óránként két köbcentiméter telített káliumklorátoldatot adva hozzá, majd nikkelspirálissal 45 percig a visszafolyóhűtő alatt enyhén forralva redukáltam, széndioxid áramban lehűtöttem és titráltam. Egy mintát a feloldás után további forralás nélkül redukáltam és titráltam. A 4. táblázat szerint a jódfogyasztásban csökkenés nem mutatkozott.

4. táblázat.

0.2 g ón visszafolyóhűtővel ellátott lombikban 18%-os sósavban KClO_3 adagolással oldva, különböző ideig forralva, redukálva és titrálva.

A forralás tartama	Fogyasztott n/10 jóddoldat cm^3
forralás nélkül	32.80
1 óra	32.85
2 "	32.89
3 "	32.91
4 "	32.86
5 "	32.90

Ónmeghatározásra laboratóriumunkban 250 cm^3 -es állólombikot használunk, melynek meghosszabbított nyakára csiszolattal visszafolyó-hűtő csatlakozik. A csiszolat erősen kónikus és igen rövid, hogy be ne ragadjon. A vizsgálandó ötvözetből, illetve a faktor beállításkor a tiszta ónból finom reszeléket készítünk. Ha durva reszelék áll rendelkezésre, akkor összeolvasztjuk s finom reszelővel kisszemcséjű reszeléket készítünk. 0.2 g-t a lombikba mérünk és 18%-os sósavban forraljuk, kb. 5 percenként néhány cm^3 telített káliumklorátoldatot adva a hűtőn keresztül. Ha elválasztandó elemek nincsenek — ami a leggyakoribb eset — akkor oldódás után nikkelspirálissal teszünk az oldatba s a visszafolyóhűtő alkalmazásával 45 percig enyhén forraljuk. A redukálás befejeztével a hűtőt gyorsan eltávolítjuk, a lombikot óraüveggel lefedjük, márványdarabkát dobunk az oldatba, jeges vízzel lehűtjük és titráljuk. A lombiknak azért kell hosszúnak lenni, hogy a széndioxidfejlődéskor a gázárammal ragadott folyadék-cseppecskék visszahulljanak az oldatba.

Visszafolyóhűtő alkalmazásával 18%-os sósavban oxidálószer-adagolással az ón és ón-ötvözetek feltárása minden veszteség nélkül elvégezhető s így a sósavas feltárás nemcsak közelítő pontosságú

elemzésekre alkalmas, hanem pontos analitikai módszer. Ez a fel-tárásmód különösen előnyös akkor, ha jodometriás ónmeghatározást zavaró elemek nincsenek s a feloldás után azonnal következhet a redukálás és a titrálás.

Az ón jodometriás meghatározásakor jelentékeny (1 %, sőt még nagyobb) hibát okoz *Okell* és *Lumsden*¹⁵ szerint a titráló jódoldat levegő (oxigén) tartalma. A szerzők a hiba kiküszöbölésére oxigén-mentes jódoldatot állítanak elő s azzal titrálják. *Hegedűs*¹⁶ a hiba kiküszöbölésére kis térfogatú, telített, fölös mennyiségű jódoldatot ad az ón(2)klorid oldathoz s a jódfelesleget visszatitrálja.

Az itt közölt vizsgálatokhoz n/10 jódoldatot használtam és az oldott oxigénre nem voltam tekintettel. Itt ugyanis azonos óntartalmú s így közel azonos jódfogyasztású minták összehasonlítását kellett elvégezni, tehát az oldott oxigén okozta hiba minden esetben ugyanakkora volt. Csak arra ügyeltem, hogy az összehasonlítandó titrálásokhoz ugyanazt a jódoldatot használjam. Ha azonban egy ötvözet pontos elemzését kell elvégezni és az abszolút óntartalmat kell megállapítani, a titráláskor és a faktor beállításakor az említett szerzők szerint kell eljárni.

Alimarin és *Areszt—Jakubowitsch*¹⁷ szerint ha a redukálás alumíniummal, horgannyal vagy magnéziummal történik, akkor SnH_4 keletkezik. A veszteség azonban igen kicsiny: 0.1–0.5 g bemérésnél 10–15 γ és csak magnézium esetében nagyobb, ugyanezen bemérésnél 50 γ , de még ekkor is elhanyagolható. Az ón alumínium horgany és magnézium ötvözetek oldásakor e jelenségre figyelemmel kell lenni.

Összefoglalás.

Önötözetek óntartalmának jodometrikus meghatározásához a minta forró, tömény sósavban oxidálószer (KClO_3 , H_2O_2) adagolása közben történő feloldásakor az ón(4)klorid illékonyasága miatt ón-veszteség következik be.

Közelítő pontosságú elemzésekhez elegendő, ha a feloldandó fémből igen finom reszeléket készítünk, az oldáshoz csak kevés oxidálószer adagolunk s óvatosan forralunk. Az ónveszteséget teljesen elkerülhetjük, ha a finom reszeléket becsiszolt, visszafolyóhűtővel ellátott lombikban híg, 18 %-os sósavban oldjuk oxidálószer adagolással.

Aufschluss von Zinnlegierungen mit Salzsäure und die jodometrische Bestimmung des Zinns.

Bei dem Aufschluss von Zinnlegierungen mit Salzsäure und Oxydationsmitteln treten wegen der Flüchtigkeit des Zinn(4)chlorids Zinnverluste ein. Der Verlust ist klein, wenn die Späne feinkörnig sind und die Oxydation nur mit kleinen Mengen Oxydationsmitteln durchgeführt wird. Der Verlust kann vollständig behoben werden, wenn das Auflösen der feinkörnigen Späne in etwa 18 %-er Salzsäure und in einem Kolben mit eingeschlif-fenem Rückflusskühler durchgeführt wird. Wenn neben dem Zinn keine störenden Elemente sind, dann kann die Reduktion und Titration in denselben Kolben gleich nach dem Auflösen durchgeführt werden.

L. Hertelendi.

¹⁵ *Okell* és *Lumsden*: The Analyst 60, 803 (1935).

¹⁶ *Hegedűs*: Zeitschrift f. anal. Chemie 110, 338 (1937).

¹⁷ *Alimarin* és *Areszt—Jakubowitsch*: Chem. Zentralblatt 109, I. 4696 (1938).

Könyvismertetés.

Die Viskosität der Kolloide. Dr. ing. *W. Philipoff*. (Handbuch der Kolloidwissenschaft, Bd. 9.) VIII, 453 oldal 254 ábrával és 279 táblázattal. (Dresden és Leipzig 1942, Theodor Steinkopff.) Ára fűzve 45— RM, kötve 47— RM.

Folyadékok belsősírlódásának jelentőségét szakemberek előtt szükségtelen volna különösképen kidomborítani. A belsősírlódás azoknak a fizikai tulajdonságoknak egyike, melyek ma már az ipari kémiában is mint nélkülözhetetlen állapotjellemzők szerepelnek, mint-hogy ezeknek ismerete alapján az anyagrendszerek számos makroszkópos fizikai és fizikai-kémiai sajátságára lehet következtetni. Különösen nagy szerepe van a belsősírlódásnak a kolloidoknál. A belsősírlódás a kolloidoldatoknak legkönnyebben és legpontosabban mérhető fizikai tulajdonsága. Egyúttal az a tulajdonság is, melynek mérése alapján a legkönnyebben győződhetünk meg a kolloidoldatok állapotában beálló legcsekélyebb elváltozásról is. Nem hiába nevezte el *Ostwald* a viszkozimetriát kolloidometriának. Sajnos, azonban ma még csaknem leküzdhetetlen nehézségekre bukkanunk, ha a kolloidoldatok belsősírlódását és annak változásait matematikailag elemezni, a kolloidoldatok belső szerkezetével, állapotukat jellemző tényezőkkel függvénytáblázatokba kívánjuk hozni. A kolloidoldatok belsősírlódása ugyanis a legkomplexebb tulajdonságok egyike; számos tényező függvénye és a mérőadó tényezők befolyása a legtöbb esetben ellentétes — antagónisztikus — jellegű. A hőmérséklet, az oldat töménysége, az oldott rész diszperzitásfoka és liofilizáció, a részecskék alakja, egymással való kölcsönhatása — mindmegannyi tényező, mely a kolloidoldatok belsősírlódásánál kivétel nélkül mérőadó szerepet játszik. A változók (és pedig nagy számban ellentétes befolyású változók), paraméterek ily sokasága mellett nem csoda, hogy az idevágó irodalomban számos ellentmondó kísérleti adatot és következtetést találunk és azon sem csodálkozhatunk, hogy eddig nem igen akadt vállalkozó, aki a kolloidoldatok belsősírlódására vonatkozó irodalmi adatokat monográfiászerűen, de alapos kritikával hajlandó lett volna összefoglalni.

A szakkörök bizonyára örömmel fogadják, hogy a kolloidika ezen egyik legfontosabb fejezetének monográfiáját olyan szakember írta meg, mint *W. Philipoff*, aki közismerten nemcsak egyik kiváló ismerője, de fáradhatatlan kutatója is ennek a területnek. Könyve a német szakirodalomban ma egyedülálló a maga nemében.

A könyv négy részre tagozódik. Az első rész — mint bevezető rész — a belsősírlódásra vonatkozó kutatások jelentőségét ismerteti és egyben történelmi áttekintést is nyújt e tárgykorról. A második rész első két fejezete tisztán elméleti jellegű; a belsősírlódás matematikai elméleteit és az áramlás jelenségének törvényszerűségeit tárgyalja. Majd áttér a belsősírlódás mérésének ismertetésére. Behatóan foglalkozik az áramlás jelenségének kísérleti vizsgálatával. Értékes modell-kísérletek eredményeit ismerteti. A harmadik részben szigorú kritikával részletesen tárgyalja a kolloidoldatok belsősírlódásának függvényeit. Külön-külön fejezetben ismerteti a töménységnek, a hőmérsékletnek, a diszperziós közegnek, a részecskék szolvatáltságának befolyását a belső-

súrlódásra. Külön fejezetet szentel az öregedés befolyásának ismertetésére. Majd a másodlagos tényezők, mint az idegen anyagok, a sugárzó energia befolyására vonatkozólag találunk részletes és áttekinthető összefoglalást. Szintén egy külön fejezet a belsősúrlódásnak diszperzitásfok-függvényeiről szól; ebben találjuk a belsősúrlódás és a molekulasúly közti összefüggésre vonatkozó ismereteket is. A harmadik részt a szerző egy igen szellemesen megszerkesztett fejezettel zárja le, melyben a technikai jelentőségű kolloidok tulajdonságai és oldatuk belsősúrlódása közti összefüggéseket tárgyalja. A negyedik részben a belsősúrlódással kapcsolatos határjelenségekkel foglalkozik; ilyen az áramlási kettőtörés, a rugalmasság, a relaxáció és a thixotropia.

A munka valóban egy olyan szakember terméke, aki kutatásaival önmaga is maradandót alkotott. Az irodalmi adatoknak nem csupán gondos és gazdag — 1939-ig terjedő — gyűjteménye, hanem egyúttal tárgyilagossá bírálata is. Hézagpótló munka mind a gyakorlati, mind a kutató kémikus számára. De nemcsak kézikönyv, hanem tankönyv is egyúttal. Irálya tiszta és világos, könnyen érthető azok számára is, akik a tárgykörben kevésbé otthonosak. Kiállításának tökéletességét pedig szükségtelen külön kiemelni, hiszen erről eléggé kezeskedik a kiadó cég ismert neve.

Buzágh Aladár.

Preisich Miklós: Bevezetés az elektrokémiába. (Németh József műszaki könyvkiadó, Budapest, 1942.)

A szerző négy részre osztotta kétségtelenül alapos és a választott tárgyat átfogó, hézagpótló munkáját.

A tárgy megértésére az első részben az elektrotechnikai alapismereteket ismétli át a szükséges mértékben. Itt egyes részletek elnagyoltak és gyakran beleesik a túl-népszerű könyvek hibájába összehasonlító képeivel, melyek a könnyebb megértést szolgálják. Az elektromos áramot sörétek gurulásához hasonlítani, nem méltó a tárgy komolyságához.

E fejezetben szépen kidolgozott részletek az elektromos egységek méréséről szóló B) rész.

A második részben kivonatos ismertetést találunk az elektrokémia elméletéből, mely elegendő a későbbiek megértéséhez. Kerek egész a hidrogénionkoncentráció méréséről és az elektródfolyamatokról szóló rész.

A harmadik fejezet ügyesen tárgyalja az elektrokémia ipari alkalmazásait, míg a negyedik részben kis feladatgyűjteményt talál az olvasó, a példák kidolgozásával.

A könyvecske egyetlen hibája, hogy a szerző nem találta meg a helyes kifejezésmódot, a szakembernek túl népszerű, a hozzá nem értő pedig túl szakszerűnek találja tömör, összesűrített stílusa miatt.

Hamvas József.

Jelentés a Kir. Magyar Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának 1942. évi október hó 27-én, november hó 24-én és december hó 15-én tartott 327., 328. és 329. üléséről.

327. *Doby Géza* elnök üdvözölte a megjelent tagokat és vendégeket, majd felkérte *Mauthner Nándort* „A resacetofenon glükózidjainak szintézise” és „Az acilgyökök vándorlása az orcinnál” című előadásainak megtartására. Az előadások elhangzása után *Csűrös Zoltán* üdvözölte Mauthner Nándort, aki évtizedek óta hűségesen beszámol a szakosztálynak kutató munkájának eredményeiről, melyekkel méltán a külföldön is elismerést és a magyar kutatónak megbecsülését érdemelte ki. A további munkához sok szerencsét kívánt. Ezután *Zech Konstantin* ismertette „Barnaszénkátrány krezolok kéntelenítése és tisztítása” címmel Csűrös professzorral együtt végzett munkáját. Utána *Petri István* „Fenoplasztok előállítása hazai barnaszénkátrány krezolból” című előadásában Csűrös professzorral együtt végzett munkájáról számolt be. Az előadás után *Csűrös Zoltán* kiegészítésként ismertette a sok nehézséget, mellyel a munka folyamán meg kellett birkózni és hozzátette, hogy a fenoplasztok készítését barnaszénkátrány krezolból elsősorban sikerült megvalósítani. *Doby Géza* elnök kifejezte szerencsekívánatait e korszakalkotó munkához és az ülést bezárta.

328. *Doby Géza* elnök az ülést megnyitotta és felkérte *Békésy Miklóst* „Néhány újabb laboratóriumi eszközökről” szóló előadásának megtartására. Ezután *Papp Szilárd* „Módosított eljárás a víz szabad szénsavtartalmának meghatározására” címen ismertette új módszerét. *Plank Jenő* hozzászólása után elnök az ülést bezárta.

329. *Doby Géza* elnök üdvözölte a megjelenteket és felkérte *Zemplén Gézát* „A phlorhizinnak és rokonainak, továbbá a flavanon-glükózidoknak szintézise” című előadásának megtartására. Utána *Doby Géza* a szakosztály köszönetét fejezte ki Zemplén Gézának, aki felkérésére vállalkozott az elhangzott rendkívül érdekes előadás megtartására. Ezzel az ülés végetért.

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratot kat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le a félív egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefele nyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszővegezés nélkül.**

Minden kéziratához melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen-nyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefele nyomatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi nyilv. r. tanárhoz küldendők (Budapest, XI. Szent Gellért tér 4.).

A Chemiai Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünet kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvastatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

szerint félóránál tovább nem tarthat. Na-gyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék

1961 MAJ -2

1971 AUG '71

Felelős szerkesztő és a kiadásért felelős: DR. PLANK JENŐ.

BUZÁROVITS GUSZTÁV KÖNYVNYOMDÁJA ESZTERGOM.

Felelős nyomdatulajdonos: PHILIPP JÓZSEF.